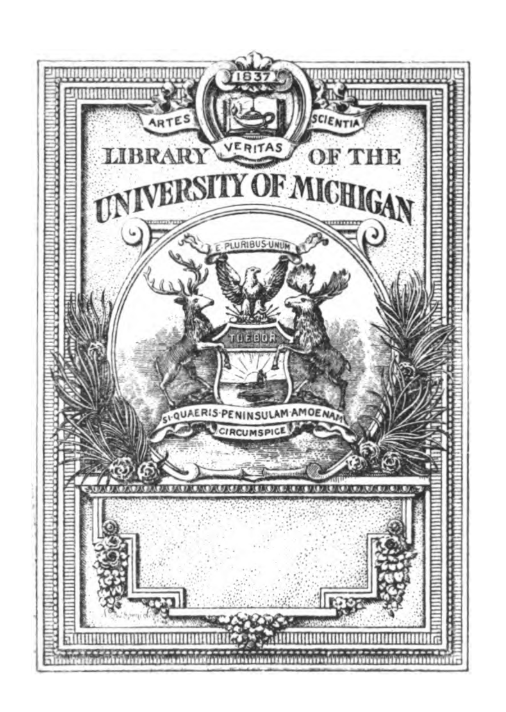



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LXXII.

IMPRIMERIE DE E.-J. BAILLY,
Place Sorbonne, 2.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

TOME SOIXANTE-DOUZIÈME.

PARIS,
CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,
RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.

1839.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Premier mémoire sur la Faculté qu'ont certains Liquides de retarder les Effets chimiques de la Lumière diffuse;

PAR M. F. MALAGUTI,
Chimiste attaché à la Manufacture royale de Porcelaine de Sèvres.

Les investigations de M. Biot sur l'influence que l'irradiation atmosphérique exerce dans certains phénomènes chimiques, m'ont déterminé à entreprendre des recherches qui forment l'objet de ce travail. Les résultats obtenus par cet illustre savant sont assez récens pour que je me croie dispensé de les rappeler; j'en indiquerai seulement quelques uns, car les expériences que je décrirai par la suite s'y rattachent d'une manière très étroite.

M. Biot a observé que certains corps solides, doués

d'une transparence parfaite, ont la propriété de retarder l'impressionnabilité du papier chimique préparé avec du nitrate d'argent et de l'éther chor-hydrique acide. Cette observation m'a fait penser qu'il ne serait pas sans intérêt de chercher à découvrir cette même propriété dans les liquides parfaitement transparens et incolores, et d'une composition bien définie. Ce serait, ai-je pensé, une nouvelle propriété qui se rattacherait à la constitution moléculaire de ces corps, et du même ordre que la propriété de dévier le plan de polarisation de la lumière.

M'étant donc proposé de parcourir un terrain tout-à-fait nouveau pour moi, on conçoit facilement que dès les premiers pas que j'y ai faits, je l'ai trouvé hérissé de difficultés inattendues; aussi, me suis-je bientôt aperçu que les moyens que j'avais choisis pour avancer étaient insuffisans, quoiqu'ils m'eussent déjà indiqué plusieurs corps doués de la propriété que je recherchais. Dès lors, j'ai dû songer à un procédé qui, tout en me servant à constater d'une manière certaine cette propriété, pût me servir à la mesurer, sinon d'une manière absolue, au moins d'une manière relative. Mais, à mesure que j'avançais dans mes recherches, je voyais que mon but s'éloignait, car, des nouveaux points de vue s'offrant à mon esprit, j'entrevoyais des nouvelles routes que je croyais nécessaire de parcourir pour rendre mon travail plus complet.

Je dois à cette circonstance de m'être déterminé à publier ce premier mémoire, qui contient la description du procédé fondamental qui doit me servir pour arriver au résultat que je me suis proposé. Comme ce procédé est, pour ainsi dire, la pierre angulaire de l'édifice, je m'empresse de le livrer au jugement des savans, car les résul-

tats que j'obtiendrais par la suite seraient frappés de nullité, si le procédé qui me les a procurés était reconnu inexact ou insuffisant. C'est donc avec reconnaissance que j'accueillerai toutes les critiques qu'on pourrait m'adresser, car elles me serviront à corriger les erreurs dont je n'aurais pas par moi-même soupçonné l'existence.

Je tâcherai d'abord d'énoncer d'une manière générale la pensée qui domine dans mon procédé. Une matière impressionnable donnée, trouver le moyen de connaître le temps qu'elle emploie pour arriver à une certaine phase de coloration, lorsque la lumière qui la pousse à cette phase est obligée de traverser un écran d'une matière liquide donnée. En comparant les temps employés, on doit avoir le rapport de l'influence que chaque écran de matière particulière a exercée sur la marche de la coloration de la matière impressionnable. Par ce simple énoncé, on voit qu'une des conditions essentielles est la constance des circonstances dans lesquelles l'expérience a lieu; ou bien, si les circonstances sont variables, il faut pouvoir tenir compte de ces variations. Or, rien n'est plus variable que l'irradiation atmosphérique, et peut-être rien n'est plus difficile à apprécier que ses variations : ainsi, ma première idée a été de rendre chaque expérience indépendante, et je me suis efforcé de trouver tous les élémens de comparaison dans chaque expérience individuelle. Si, pendant chaque expérience, les circonstances sont restées sensiblement stationnaires, ou bien si elles ont varié d'une manière très limitée,

il est présumable que les résultats seront suffisamment exacts.

On conçoit aussi qu'il doit être presque impossible de juger avec précision de la phase de coloration à laquelle la matière impressionnable arrive, sans un point constant et invariable de comparaison. Pour obvier à cette difficulté, j'ai imaginé de copier une partie des différentes nuances qu'une matière impressionnable traverse pour arriver à son maximum de coloration. Que l'on suppose un papier enduit de chlorure d'argent et exposé à la lumière diffuse, il noircira; mais avant de noircir, il prendra différentes nuances qu'il ne sera pas difficile de saisir, surtout si le papier n'est pas doué d'une très grande sensibilité. Que l'on suppose aussi qu'on soit parvenu avec des couleurs ordinaires à donner à un papier quelconque une des nuances que le papier enduit de chlorure d'argent acquiert avant de noircir; on concevra que si l'on place sur un papier ainsi coloré une bande de papier impressionnable, et qu'on expose ce système à l'irradiation de la lumière diffuse, il arrivera un moment où le papier impressionnable disparaîtra à la vue de l'observateur placé à une certaine distance, et les deux points d'exposition et de disparition seront les deux limites du temps employé par le papier impressionnable pour arriver à atteindre la nuance qui, dans tous les cas, sera toujours la même. Que l'on admette deux de ces systèmes exposés au même instant à la même irradiation et dans les mêmes circonstances, et que l'un des deux soit recouvert d'un écran liquide, l'autre étant libre; on conçoit que l'on aura de cette manière tous les élémens nécessaires, soit pour juger du moment où le

papier impressionnable parviendra à la nuance voulue, soit pour juger de l'influence qu'a exercée l'écran liquide sur le système qui lui était soumis, comparativement à l'autre système exposé directement à la même irradiation.

Le papier impressionnable, que j'appellerai *chimique*, dont je me suis servi, est un papier rendu tel en le plongeant, pendant quelques secondes, dans un bain composé d'alcool anhydre légèrement acidulé par quelques gouttes d'acide chlor-hydrique pur. Ce papier, desséché à l'air libre, est plongé ensuite dans une dissolution faible de nitrate d'argent neutre, puis desséché à l'abri complet de la lumière.

Le papier coloré, que j'appellerai dorénavant *papier étalon*, est préparé avec un mélange de carbonate de plomb, d'encre de la Chine et de laque de garance, délayé convenablement dans de l'eau mucilagineuse, et appliqué par couches uniformes. En variant les proportions de ces trois substances, on peut obtenir une grande série de nuances et de tons.

Voilà la manière dont j'opère : j'apprête sur une palette séparément les substances colorantes ; j'ai près de moi une petite boîte en carton renfermant une bande de papier chimique étendue parallèlement au fond de la boîte. J'ôte le couvercle, et comme je me trouve près d'une croisée, il arrive qu'au bout de quelques minutes le papier est déjà plus ou moins coloré. Je ferme la boîte, et puis je fais un mélange des matières colorantes, de manière à obtenir une nuance qui approche de celle que j'avais tout-à-l'heure sous mes yeux. Le couteau pliant qui sert à faire ce mélange, et qui en est recouvert, approché de la boîte, que j'ouvre pendant un instant, me sert pour

juger si j'ai saisi le ton, peu importe que je n'aie pas saisi le degré d'intensité. Dans l'hypothèse que le mélange ait été bien fait, je répète l'exposition du papier chimique pour obtenir une nouvelle coloration, et ainsi de suite, jusqu'à ce que je me sois procuré plusieurs nuances qui me représenteront autant de phases. Je n'ai qu'à enduire du papier avec ces différens mélanges pour avoir une série de papiers étalons. Si l'on a soin de préparer le papier chimique, en se servant toujours des mêmes bains et de la même qualité de papier, on conçoit qu'on aura du papier étalon pour une très longue série d'expériences. D'ailleurs, s'il arrivait que les papiers étalons ne fussent plus d'accord avec les colorations successives du papier chimique, qui aurait changé, soit par la différente texture du tissu du papier, soit par des altérations survenues aux liquides des bains, on n'aurait qu'à préparer de nouveaux étalons par le même procédé, ce qui n'est pas très long. En ayant à sa disposition une serie d'étalons à nuances successivement croissantes, on voit qu'en prenant pour son expérience un étalon à nuance faible, on augmentera, pour ainsi dire, la sensibilité du papier chimique; et au contraire, on la diminuera si l'on choisit un étalon d'une nuance forte.

Voici comment je dispose les papiers pour les exposer à l'irradiation.

Que l'on se figure un chevalet contenu dans une boîte quadrangulaire coupée dans le sens de la diagonale de ses côtés. Les montans du chevalet sont fixés aux parois latérales de la boîte par des broches qui, suivant la direction dans laquelle on les fixe, font prendre au chevalet une inclinaison plus ou moins grande. La planchette

du chevalet est mobile; et pouvant la faire parcourir toute la longueur des montans, on peut à volonté l'approcher ou l'éloigner du fond de la boîte. Sa largeur est de 53 millim., sa longueur est de 20 cent.; l'inclinaison que j'ai adoptée pour mes expériences est de 22 degrés. Chevalet et boîte sont recouverts de papier noir non lustré. Je colle sur la planchette, à égale distance, deux parallélogrammes de papier étalon de la nuance qui doit servir à l'expérience, et de la largeur environ de 25 millim. A un quart de la hauteur de chaque parallélogramme, je mets une très petite parcelle de cire qui doit soutenir un carré de papier chimique de 8 millim. environ. Ces deux parallélogrammes sont destinés à être recouverts chacun par un écran formé d'une glace carrée de 85 millim. et de l'épaisseur de 9 millim.; cette glace doit être entaillée de manière à présenter une ouverture carrée de 44 millim. Les deux faces de cette glace entaillée sont fermées par deux glaces très minces de l'épaisseur totale de 4 millim., assujéties par une armure métallique. La partie supérieure de l'écran, qui doit être remplie de liquide, est trouée, et le trou est fermé avec un bouchon de cristal; l'autre écran, qui doit rester vide, n'est pas troué. Afin d'éviter les perturbations occasionnées par les irradiations latérales, j'ai la précaution de recouvrir de papier noir toutes les parties de l'écran qui ne doivent pas livrer passage à la lumière. Enfin la disposition des deux écrans doit être exactement pareille, pour que la lumière qui doit les traverser ne trouve d'autre différence que la présence ou la non-présence du liquide. On conçoit que, la planchette sur laquelle le papier étalon est collé étant mobile et volante, l'on peut se procurer

une série de planchettes correspondante à la série des étalons. L'ensemble de ce système, je l'appelle *appareil d'exposition*.

Pour faire mes observations, je place l'*appareil d'exposition* à l'extrémité du fond d'une boîte sans couvercle, de forme quadrangulaire, de la longueur de 55 cent., de la largeur de 24 cent. et de la profondeur de 62 cent. A l'extrémité opposée, et à la distance de 18 cent. du fond, un tuyau carré de 11 cent. de large et de 80 cent. de long, s'élève obliquement en dehors en faisant un angle de 63 deg. avec la paroi extérieure à laquelle il est fixé. Au bout du tuyau, il y a une coiffe entourée de toile noire très serrée. C'est en plaçant la tête dans cette coiffe que l'expérimentateur, se trouvant dans l'obscurité, regarde l'appareil d'exposition. Par cette disposition, on a toujours le même point de vue, qui, se trouvant en face de l'appareil qui doit être observé, est nécessairement le même pour les deux systèmes de papier. Au surplus l'observateur peut s'installer ou s'absenter à volonté, sans troubler par sa présence l'irradiation agissante. J'appelle ce dernier appareil *boîte d'observation*. Par suite de ces détails, on voit aisément que le champ d'irradiation est constant, mais on voit aussi que l'on peut le rétrécir en fermant plus ou moins l'ouverture de la boîte.

L'ensemble général de l'appareil est très simple. Il s'agit de deux écrans en glace appuyés à un chevalet contenu dans une grande boîte. Malgré cette simplicité, lorsqu'on veut faire une expérience, on rencontre plusieurs difficultés que je tâcherai de signaler.

La plus grande des difficultés est l'uniformité de toutes

les circonstances qui accompagnent l'observation. On doit donc rejeter comme mauvaise toute observation pendant laquelle il y aura eu des changemens remarquables de température, de pression et d'humidité : ainsi tous les jours ne sont pas favorables pour observer. Il faut que le ciel soit serein ou uniformément couvert. J'ai même remarqué qu'un ciel uniformément couvert fait marcher beaucoup plus vite et plus régulièrement l'expérience qu'un ciel très clair, sous l'influence duquel le papier chimique se marbre très souvent. Les jours orageux, où le ciel est très accidenté, ne sont guère favorables. Comme l'intensité plus ou moins grande de la lumière, provenant de l'obliquité plus ou moins grande des rayons solaires, peut avoir une influence sur les expériences qui, en certains cas, durent une heure et même plus, il faut tâcher de faire plusieurs observations à différentes époques de la journée, afin de faire disparaître, par une moyenne, les erreurs produites par l'intensité croissante du matin et l'intensité décroissante du soir. La moyenne générale, donnée par plusieurs journées d'observation, représente le rapport du pouvoir retardateur. On comptera sur l'exactitude du résultat, lorsque des observations faites à distance, à différentes époques de la journée et dans des circonstances différentes, concordent d'une manière satisfaisante.

Pendant les grandes chaleurs de l'été, il arrive qu'on ne peut pas éviter des différences de 2 à 3 deg. de chaleur entre le commencement et la fin d'une expérience. Mais, par des essais dont je rendrai compte plus tard, je me suis assuré que le changement de plusieurs degrés dans la température n'a aucune influence sur le résultat.

Malgré qu'on prépare le papier chimique toujours par le même moyen, il arrive quelquefois qu'au lieu de se colorer uniformément, il se colore par taches, devient marbré, et quelquefois il se colore hors de ton. Avant de commencer les observations, on s'assure de la manière suivante si le papier est bien préparé. On colle sur une glace côte à côte un petit carré de chaque papier étalon; on coupe dans le sens de sa longueur la moitié de la bande du papier chimique que l'on veut essayer; on la place sur la série des étalons, et on la recouvre avec une autre glace pour que sa surface ne présente aucune ondulation. On expose ce petit appareil dans le fond de la boîte d'observation, et à l'extrémité opposée à celle où il y a le tuyau carré; on regarde si le papier chimique, en se colorant successivement, se confond avec les nuances des étalons, et s'il se colore d'une manière uniforme. Si ces deux conditions sont satisfaites, on peut commencer les expériences; dans le cas contraire, il faut préparer du nouveau papier.

Malgré toutes ces précautions, il arrive souvent que l'un des deux carrés de papier chimique mis en expérience, et quelquefois même tous les deux, se marbrent. Cela peut tenir à différentes causes : à la non-homogénéité du tissu du papier, qui par hasard se trouve être plus prononcée dans la moitié de la bande non essayée; à l'état du ciel; enfin à ce que la surface du papier chimique est plus ou moins ondulée. Quelle que soit la cause, il faut rejeter l'expérience. Il y a aussi une précaution à prendre pour une seule fois, mais qui est indispensable. D'après ce que j'ai dit plus haut, l'appareil d'exposition contient deux écrans de glace parfaitement pareils. L'u-

niformité de ces deux écrans ne doit pas être constatée seulement par la mesure exacte de leurs épaisseurs, mais par la certitude que leur influence sur le papier chimique soit exactement la même.

Voici, en résumé, ma manière d'expérimenter.

Lorsque l'état du ciel me paraît favorable, je prépare une bande de papier chimique dans une chambre éclairée par une bougie. Je m'assure si la coloration s'effectue uniformément, et dans les tons des étalons; cela fait, j'en fais adhérer, par une légère pression opérée avec une baguette de verre à bouts aplatis, un petit carré environ de 8 millim. à la cire de chaque parallélogramme d'étalon collé à la planchette du chevalet. J'ai la précaution de manier le papier chimique au moyen d'une pince en platine, pour éviter l'influence de la transsudation des doigts. En appuyant au chevalet mes deux écrans, l'un vide, l'autre plein du liquide à essayer, je recouvre exactement les deux systèmes de papier, car la planchette doit se retrouver à l'élévation nécessaire pour que l'ouverture carrée des deux écrans corresponde à sa largeur; je recouvre les écrans avec du carton noirci, je transporte l'appareil dans la boîte d'observation, qui est déjà exposée à la lumière diffuse dans une vaste cour, et située de manière à ce que les murs environnans ne puissent pas, par la projection inégale de leur ombre, rendre inégale l'irradiation agissante. Au moment où j'enlève le carton noirci qui recouvre les écrans, je marque l'heure, la hauteur barométrique, la température, le degré de l'hygromètre, et l'état du champ d'irradiation. Après quelques minutes, je m'installe à l'extrémité coiffée du tuyau, et je commence mon observation. Comme il serait



qu'on p...
moyen,
...er uniformé...
...rbré, et quelq...
...ommencer les o...
suivante si le pa...
glace côte à côte
on coupe dans le
du papier chimi...
sur la série des é...
glace pour qu...
tion. On expos...
d'observation...

Le calc...

Ce compos...
dont 5 équ...
équivalens ...
D'après l'...
gène serait p...
dérer que, ...
faible, et qu...
matière. Ces ...
menter le nom...
Le nitrite d...
cénise laissent ...
une matière qu...
ces nitrites do...
composé? ou bi...
sur de trop petit...
prononcer.

Le chlore attaque ...

hlorique ; pour que l'action soit
véríser ce carbure d'hydrogène, l'é-
e sur une capsule à fond plat, et
n flacon à large ouverture, dans le-
le courant de chlore sec.

n contact avec l'anthracène pendant
es ; au bout de ce temps, on fait
produit, d'abord avec un peu d'é-
dre l'anthracène, s'il y en a eu de
vec beaucoup d'éther. On laisse re-
r spontanément et très lentement la
peu il se dépose des lamelles alon-
légèrement jaunes de chloranthracé-

fusible, et par le refroidissement il se
tération, en se déposant sur la partie

ière ont donné :
carbonique, et

conduisent à la formule suivante :

	Calculé.	Trouvé.
0	69,4	69,25
20	3,7	3,80
14	26,9	26,95
	100,0	100,00

e l'anthracène, dont 2 équivalens d'hydro-
remplacés par 2 équivalens de chlore, ce
rme à la théorie des substitutions de

une série de planchettes correspondante à la série des étalons. L'ensemble de ce système, je l'appelle *appareil d'exposition*.

Pour faire mes observations, je place l'*appareil d'exposition* à l'extrémité du fond d'une boîte sans couvercle, de forme quadrangulaire, de la longueur de 55 cent., de la largeur de 24 cent. et de la profondeur de 62 cent. A l'extrémité opposée, et à la distance de 18 cent. du fond, un tuyau carré de 11 cent. de large et de 80 cent. de long, s'élève obliquement en dehors en faisant un angle de 63 deg. avec la paroi extérieure à laquelle il est fixé. Au bout du tuyau, il y a une coiffe entourée de toile noire très serrée. C'est en plaçant la tête dans cette coiffe que l'expérimentateur, se trouvant dans l'obscurité, regarde l'appareil d'exposition. Par cette disposition, on a toujours le même point de vue, qui, se trouvant en face de l'appareil qui doit être observé, est nécessairement le même pour les deux systèmes de papier. Au surplus l'observateur peut s'installer ou s'absenter à volonté, sans troubler par sa présence l'irradiation agissante. J'appelle ce dernier appareil *boîte d'observation*. Par suite de ces détails, on voit aisément que le champ d'irradiation est constant, mais on voit aussi que l'on peut le rétrécir en fermant plus ou moins l'ouverture de la boîte.

L'ensemble général de l'appareil est très simple. Il s'agit de deux écrans en glace appuyés à un chevalet contenu dans une grande boîte. Malgré cette simplicité, lorsqu'on veut faire une expérience, on rencontre plusieurs difficultés que je tâcherai de signaler.

La plus grande des difficultés est l'uniformité de toutes

les circonstances qui accompagnent l'observation. On doit donc rejeter comme mauvaise toute observation pendant laquelle il y aura eu des changemens remarquables de température, de pression et d'humidité : ainsi tous les jours ne sont pas favorables pour observer. Il faut que le ciel soit serein ou uniformément couvert. J'ai même remarqué qu'un ciel uniformément couvert fait marcher beaucoup plus vite et plus régulièrement l'expérience qu'un ciel très clair, sous l'influence duquel le papier chimique se marbre très souvent. Les jours orageux, où le ciel est très accidenté, ne sont guère favorables. Comme l'intensité plus ou moins grande de la lumière, provenant de l'obliquité plus ou moins grande des rayons solaires, peut avoir une influence sur les expériences qui, en certains cas, durent une heure et même plus, il faut tâcher de faire plusieurs observations à différentes époques de la journée, afin de faire disparaître, par une moyenne, les erreurs produites par l'intensité croissante du matin et l'intensité décroissante du soir. La moyenne générale, donnée par plusieurs journées d'observation, représente le rapport du pouvoir retardateur. On comptera sur l'exactitude du résultat, lorsque des observations faites à distance, à différentes époques de la journée et dans des circonstances différentes, concordent d'une manière satisfaisante.

Pendant les grandes chaleurs de l'été, il arrive qu'on ne peut pas éviter des différences de 2 à 3 deg. de chaleur entre le commencement et la fin d'une expérience. Mais, par des essais dont je rendrai compte plus tard, je me suis assuré que le changement de plusieurs degrés dans la température n'a aucune influence sur le résultat.

inutile de regarder continuellement, et qu'on finirait par avoir les yeux fatigués, je préfère de ne regarder que de temps en temps, et de tenir les yeux fermés dans les intervalles. Lorsque l'un des deux carrés est disparu à mes yeux, je marque de nouveau l'heure, et je visite les instrumens et l'état du ciel, pour m'assurer s'il y a eu des changemens. Je m'installe de nouveau dans la coiffe pour suivre de la même manière la coloration de l'autre carré, et pour marquer le moment de sa disparition. L'expérience terminée, j'examine de nouveau les instrumens et l'état du ciel; et si les changemens n'ont pas été considérables, si le papier chimique ne s'est pas marbré, si les deux points de disparition ont été saisis sans hésitation et incertitude, l'observation est considérée comme bien faite. Il ne me reste qu'à diviser le temps qu'a indiqué le système soumis à l'écran plein de liquide par le temps qu'a indiqué le système soumis à l'écran vide, pour avoir le rapport du pouvoir retardateur de la matière à celui de l'air pris pour unité (1), l'influence du verre des deux écrans étant la même dans les deux cas.

On voit que, par cette méthode, on peut faire plusieurs bonnes observations en un jour, quoique les circonstances aient notablement changé. Une observation faite le matin, le ciel étant serein et la température à + 20 deg., peut être aussi bonne qu'une observation faite le soir, le ciel étant couvert et la température ayant baissé de huit à dix degrés. Ce qui m'autorise à faire cette assertion, c'est que plusieurs fois j'ai eu l'occasion d'ob-

---

(1) En disant : *rapport du pouvoir retardateur*, je ne veux exprimer que l'effet final donné par l'expérience.

server la même substance à des températures qui différaient entre elles de huit à dix degrés, sans avoir jamais remarqué la moindre altération dans les rapports obtenus.

Parmi les substances que j'ai examinées, j'en ai trouvé une qui, loin d'être douée d'un pouvoir retardateur relativement à l'air, est douée, au contraire, d'un pouvoir accélérateur : cette substance est l'eau distillée. M. Biot avait déjà fait connaître que les écailles d'huîtres calcinées sont beaucoup plus phosphorescentes lorsque l'irradiation qui les excite traverse d'abord un écran d'eau (voir le compte rendu de l'Académie des sciences, cahier n° 8, séance du 25 février), ce qui est tout-à-fait d'accord avec les résultats que j'ai obtenus sur le papier chimique.

Je crois inutile de donner tous les détails des observations qui m'ont servi à établir le pouvoir retardateur relatif de chaque substance : je me limiterai à ceux de l'eau distillée, et je consignerai dans un tableau les résultats obtenus pour les autres substances.

Tableau des observations faites sur le pouvoir retardateur de l'eau distillée.

Épaisseur de l'écran liquide = 9mm. **Épaisseur totale des deux glaces servant de paroi à l'écran = 4mm.**

Date du jour des observations.	Point d'exposition.	Point de disparition du papier soumis à l'écran vide.	Point de disparition du papier soumis à l'écran plein.	Rapport entre les deux points de disparition, celui de l'écran vide étant pris pour unité.	Remarques sur les circonstances qui ont accompagné l'observation.
1er mai, midi.	12 h. 8′ 23″	12 h. 26′ 30″	12 h. 22′ 33″	0,7833	Exposition au N.; ciel très pur. Tout est resté stationnaire.
Idem.	1 h. 43′ 00″	2 h. 13′ 00″	2 h. 7′ 30″	0,8033	Idem.
Idem.	3 h. 11′ 00″	3 h. 32′ 43″	3 h. 27′ 30″	0,7747	Exposition S. S. O.; ciel serein. Tout est resté stationnaire.
Idem.	3 h. 38′ 30″	4 h. 12′ 33″	4 h. 6′ 00″	0,8049	Exposition S. S. O.; ciel serein. Diminution d'un degré dans la température.
Idem.	4 h. 16′ 00″	4 h. 49′ 30″	4 h. 43′ 00″	0,8059 (moyenne du 1er mai 0,7943)	Exposition S. S. O.; ciel tacheté uniformément. Tout est resté stationnaire.
11 mai, matin.	9 h. 12′ 30″	9 h. 37′ 00″	9 h. 44′ 00″	0,7056	Exposition O. O. S.; ciel très clair. Élévation d'un degré dans la température.
Soir.	4 h. 4′ 00″	4 h. 57′ 00″	4 h. 44′ 00″	0,7641 (moyenne du 11 mai 0,7348)	Exposition O. O. S.; ciel très clair. Diminution d'un degré dans la température.
17 mai, matin.	10 h. 33′ 30″	10 h. 58′ 40″	10 h. 53′ 40″	0,7986	Exposition O. O. N.; ciel clair avec quelques petits nuages blancs.
Soir.	3 h. 34′ 20″	4 h. 20′ 30″	4 h. 7′ 00″	0,7073 (moyenne du 17 mai 0,7530)	Exposition N. N. O.; ciel clair. Diminution d'un degré dans la température.
18 mai, matin.	10 h. 55′ 30″	11 h. 46′ 30″	11 h. 33′ 30″	0,7454	Exposition O. O. N.; ciel très pur. Augmentation d'un degré et demi dans la température.
Midi.	12 h. 38′ 13″	1 h. 27′ 30″	1 h. 13′ 00″	0,7461	Exposition O. O. N.; ciel très pur. Augmentation d'un degré dans la température.
Soir.	1 h. 32′ 00″	2 h. 18′ 46″	2 h. 9′ 30″	0,8021	Idem.
Idem.	2 h. 29′ 00″	3 h. 23′ 20″	3 h. 10′ 30″	0,8072 (moyenne du 18 mai 0,7749) Moyenne générale 0,7643.	Idem.

Tableau des pouvoirs retardateurs de plusieurs liquides ayant une épaisseur commune de 9^{mm}, celle des parois du vase étant de 4^{mm}.

Nom et caractères du liquide.	Nombre qui exprime le rapport entre le pouvoir retardateur de l'air pris pour unité et celui de la substance.
Air	1,0000
Eau distillée	0,7643
Acide hydrochloriq. transparent; densité = 1,1907 à + 20° centigrades.	1,2344
Acide azotique; incolore, transparent; densité = 1,335 à + 17° centigrades.	1,4872
Carbure de soufre; transparent, incolore; densité = 1,260 à + 18°. Ebull. + 44°, pr. bar. 750^{mm}.	1,4964
Hydrure de benzoyle; transparent, incolore; densité = 1,053 à + 20°. Ebull. + 208°, pr. bar. 755^{mm}.	2,0034
Essence de copahu; transparent, incolore; densité = 0,886 à + 17°. Ebull. + 246°, pr. bar. 758^{mm}.	1,7044
Essence de térébenthine; transp., incolore; densité = 0,801 à + 16°. Ebull. + 154°, pression 751^{mm}.	1,7644
Essence de citron; transparent, incolore; densité = 0,8399 à + 20°. Ebull. + 172°,5, press. 750^{mm}.	2,8258
Essence de romarin; transpar., incolore; densité = 0,8912 à + 20°. Ebullition entre + 170 à 175°.	3,0172
Essence de lavande; transpar., incolore; densité = 0,880 à + 17°. Ebullition entre + 183 et 188°.	3,1405
Créosote; transparent, incolore; densité = 1,038 à + 22°. Ebullit. + 204°, pression bar. 765^{mm} (1).	3,9597

(1) Le rapport de l'acide hydrochlorique donné immédiatement par l'expérience ne représente que le rapport d'un mélange de 38,38 acide réel et 61,62 eau. Or l'eau ayant un pouvoir retardateur beaucoup plus faible que celui de toutes les autres matières, il est probable que par sa présence elle ait affaibli le pouvoir réel de l'acide, qui nécessairement doit être beaucoup plus considérable que 1,2344. Cette considération s'applique également à l'acide azotique.

Je dois aussi faire remarquer (et cela pour ceux qui voudraient répéter ces expériences) qu'il faut prendre beaucoup de précautions quand il s'agit de substances facilement altérables. On sait que les

Note des matières liquides qui n'ont donné aucun indice de pouvoir retardateur.

Huile des Hollandais,
Alcool absolu,
Esprit de bois,
Acétone,
Chlorure de benzoyle,
Éther sulfurique,
Naphte,
Protochlorure de phosphore,
Deutochlorure d'étain,
Acétate de méthylène,
Benzoate de méthylène,
Éther acétique,
Éther oxalique,
Acide sulfurique ($\dddot{S}\dot{H}$),
Acide acétique cristallisable.

---

huiles essentielles s'altèrent non seulement en absorbant l'oxigène de l'air, mais même par l'action exclusive de la lumière. Or, il peut arriver que des expériences faites avec le même écran deux jours de suite ne se trouvent pas, à beaucoup près, d'accord entre elles à cause de l'altération qu'aurait subie la substance. L'essence de copahu a été pour moi une des matières les plus difficiles à observer : il suffisait que le liquide restât enfermé vingt-quatre heures dans l'écran pour que l'augmentation de son pouvoir retardateur fût très sensible. Pour éviter cet inconvénient, j'ai été obligé de remplir avec de l'essence récemment distillée et bien pure des petits flacons que je gardais dans une obscurité parfaite. Chaque jour où je voulais observer cette substance, j'entamais un nouveau flacon, et ce qui restait ne devait plus servir. C'est aussi par ce moyen que je suis parvenu à des résultats concordans entre eux pour l'essence d'amandes amères qui

En opposition à cette dernière liste, je dirai que la plus grande partie des huiles volatiles oxigénées est douée d'un pouvoir retardateur plus ou moins grand. On voit donc que cette propriété se rencontre le plus souvent dans des corps dont la nature n'est pas généralement bien connue, et qu'on ignore même s'ils sont ou non des mélanges. J'ai donc senti la nécessité d'entreprendre un travail chimique sur ces substances, travail qui doit être très difficile et très long. J'ajouterai que les rapports trouvés entre l'essence de térébenthine et l'essence de copahu peuvent prouver en faveur de ma méthode, mais ils ne peuvent amener à aucune conséquence. Ce n'est ni dans l'essence de térébenthine, ni dans l'essence de copahu, toutes pures qu'elles puissent être, qu'il faut chercher le rapport de cette propriété retardatrice, mais bien dans

---

présentait des difficultés à cause de la grande facilité qu'a cette substance de se colorer légèrement par l'action de la lumière. Je ne pourrais mieux prouver ce que je viens de dire, qu'en rapportant les résultats d'expériences faites dans le but de constater cette facile altérabilité.

Essence de copahu fraîchement distillée	1,7044
Même essence gardée dans un flacon bouché à l'émeri, et exposée à la lumière diffuse pendant un mois	2,0400
Essence d'amandes amères parfaitement incolore . . .	2,0034
La même essence, à peine colorée, après quatre heures d'exposition à la lumière diffuse.	2,1156
La même, un peu plus colorée, après douze heures d'exposition	2,2000
Essence de térébenthine fraîchement distillée.	1,7644
Même essence, incolore, après un mois d'exposition à la lumière diffuse, sans l'intervention de l'air atmosphériq.	2,0500
Idem, avec l'intervention de l'air atmosphérique . . .	2,6153

le camphène et dans le copahuène (1). Or, les chimistes savent combien de temps il faut consacrer à la préparation de ces matières. A mon avis, la détermination de cette propriété dans des substances peu connues, ou qui sont soupçonnées pouvoir être mêlées à des matières même isomériques, ne peut servir qu'à rendre plus imposant un tableau synoptique, et rien de plus. C'est cette considération qui m'a décidé à ne donner que des résultats peu nombreux, mais suffisans pour faire juger mon procédé. Ce n'est que plus tard, quand on pourra l'appliquer à des groupes de corps bien caractérisés et bien définis, qu'il sera peut-être permis de tirer des conséquences d'un grand intérêt pour la chimie moléculaire.

Les corps gras solides sont aussi doués en général d'un pouvoir retardateur; mais comme il faut, pendant l'expérience, les entretenir à l'état de fusion et à une température constante, il est nécessaire (tout en suivant dans le fond le même procédé) de modifier les appareils. On conçoit que, pour cette sorte d'expériences, il faut avoir les idées bien arrêtées relativement à l'influence de la température élevée sur l'impressionnabilité du papier

---

(1) Ce mémoire était déjà imprimé lorsque parut le travail de MM. Soubeiran et Capitaine sur les huiles essentielles. D'après ces savans, les huiles tirées des camphres artificielles ont une nature particulière, et tout-à-fait distincte de celle des huiles d'où elles dérivent. Il résulte de cette nouvelle observation, que la détermination du pouvoir retardateur du camphène, du copahuène, etc., etc. (si toutefois ces substances en sont pourvues), présente un intérêt qui doit être envisagé sous un point de vue différent de celui qui paraissait le plus naturel, lorsqu'on considérait le camphène, le copahuène, le citrène, etc., etc., comme de l'essence de térébenthine, de copahu, de citron dans l'état de la plus grande pureté.

chimique. J'ai fait, à cette occasion, quelques essais préliminaires dont je crois devoir rendre compte. Le but que je me suis proposé en faisant ces essais a été de constater si deux bandes du même papier chimique, exposées à la même irradiation dans les mêmes circonstances, à la température près, s'impressionnent uniformément.

J'ai apprêté deux appareils semblables, qui consistent en un cylindre de carton de 7 centim. de diamètre coupé obliquement, de manière à former avec son axe un angle de 22° pareil à celui du chevalet de l'appareil d'exposition. L'ouverture oblique du cylindre est fermée par une glace très mince; l'intérieur du cylindre est noirci : à la partie supérieure, il y a deux ouvertures, l'une desquelles est ronde et destinée à laisser passer un thermomètre ; l'autre est longitudinale et destinée à laisser passer deux plaques de glace très mince, entre lesquelles se trouve le papier étalon et le papier chimique. A la base du cylindre, il y a un support avec une entaille qui doit recevoir les deux plaques de glace et les garder dans une direction parallèle à la glace qui ferme l'ouverture. Un de ces deux appareils est placé sur un capsule en porcelaine chauffée par une lampe Locatelli à double bec, portant une cheminée très large. L'autre appareil de carton est placé à côté du premier à la distance de 12 centim., et sur le même plan, sans lampe dessous, et abrité de l'irradiation calorifique latérale par un grand écran double. Le système général est placé dans le fond de la boîte d'observation, vis-à-vis le tuyau carré. Ainsi, en tenant compte de la température des deux systèmes, et du temps que les deux échantillons de papier chimique emploient pour atteindre le point de disparition, on a les élémens

nécessaires pour décider si la différence de température dans les limites actuelles de l'expérience exerce réellement une influence.

La journée du 12 juin a été consacrée à faire fonctionner ce système, le ciel étant très pur et l'atmosphère tranquille. Après deux heures, la température de l'appareil chauffé est devenue stationnaire à + 63,5 centigr. celle de l'appareil froid étant + 22 centigr. Pendant cinq expériences, qui ont duré trois heures cinquante-cinq minutes, la température de l'appareil chaud n'a diminué que de 3°,5, et celle de l'appareil froid a augmenté de 3°,75. Sans aucune exception, le papier chimique de l'appareil chaud a marché toujours plus lentement que celui placé dans l'appareil froid. La différence a été à peu près la même dans toutes les expériences, mais il m'a été impossible de la déterminer, car le papier chimique de l'appareil chaud a toujours changé légèrement de ton, et son point de disparition est devenu incertain; ce qui ne m'a pas empêché cependant de constater que la différence s'est présentée toujours dans le même sens et dans tous les cas. La journée suivante, 13 juin, j'ai répété deux essais à la température stationnaire de + 48° centigr., qui, dans l'espace d'une heure et demie, est devenue + 46°,5, tandis que celle de l'appareil froid avait monté de + 23°,5 à + 26°,5. J'ai également remarqué le changement de ton et la lenteur de la coloration du papier de l'appareil chaud, de sorte que les deux séries d'expériences se sont trouvées d'accord malgré la différence des températures. Quoique je ne sois pas parvenu à saisir le rapport de la lenteur de la coloration dans les deux températures différentes, néanmoins j'ai pu remarquer qu'entre + 60° et

+ 63°,5 centigr. la lenteur est plus prononcée qu'entre + 46°,5 et + 48° centigr.; mais dans les deux cas elle n'est qu'une petite fraction du temps pris pour unité; ce qui prouve, même indépendamment de l'expérience directe, qu'une variation de deux à trois degrés pendant une observation ne peut avoir aucune influence appréciable sur le résultat.

Il est singulier qu'une température élevée retarde au lieu d'accélérer l'impressionnabilité du papier chimique. Je crois pouvoir expliquer ce fait en admettant qu'une température de + 63° centigr. n'a aucune action sur l'impressionnabilité du papier chimique; et si celui-ci devient moins sensible à l'irradiation atmosphérique, cela tient à ce qu'il est devenu plus sec.

J'ai toujours observé que le papier chimique un peu humide s'impressionne beaucoup plus vite qu'un papier bien sec exposé à la même irradiation. Or, 37 ou 38 degrés au-dessus de la température ordinaire doivent nécessairement faire diminuer l'humidité qui contribue à rendre le papier chimique plus sensible à l'irradiation. Il est bien entendu que quand je dis papier chimique, je veux parler de celui préparé par mon procédé, car il est très possible que l'humidité n'agisse pas de la même manière sur un papier chimique préparé par un autre procédé.

Plus tard, j'examinerai par des moyens plus exacts ce qui se passe à des températures de plus en plus élevées. J'examinerai aussi de quelle nature peut être le rapport du pouvoir retardateur des différentes substances mesuré à différentes épaisseurs. Il est possible que le rapport trouvé au moyen d'un écran commun de 9 millim. ne

soit plus le même lorsque l'épaisseur commune de l'écran sera changée.

Je me propose aussi d'examiner si les rapports trouvés entre les pouvoirs retardateurs des différentes substances seront les mêmes quand on les cherchera, en se servant de différentes matières impressionnables autres que le papier chimique. Les résultats que j'ai obtenus se rapportent exclusivement à l'impressionnabilité d'un papier rendu sensible à l'irradiation atmosphérique par un mélange de nitrate d'argent et de chlorure d'argent. Mais un écran de créosote, par exemple, superposé à un papier rendu impressionnable par le nitrate d'argent seulement, donnera-t-il le rapport de 3,9597 trouvé lorsqu'il a été superposé au papier rendu impressionnable par le nitrate d'argent et le chlorure d'argent? J'ai déjà eu la preuve du contraire en exposant à l'irradiation atmosphérique, au-dessous d'un écran de créosote, deux bandes de papier, dont une avait été immergée dans le nitrate d'argent, et l'autre enduite de chlorure d'argent : deux bandes pareilles étaient exposées librement à la même irradiation. J'ai trouvé que sous l'écran le papier de nitrate d'argent s'impressionnait beaucoup plus vite que le papier de chlorure d'argent, tandis qu'il arrivait tout le contraire pour les deux bandes de papier exposées à l'irradiation libre. On pourrait induire de cet essai que les rayons chimiques de la lumière qui impressionnent le papier de nitrate d'argent ne sont pas identiques avec ceux qui impressionnent le papier de chlorure d'argent ; ce qui s'accorderait avec l'observation que M. Biot a faite sur la propriété d'un verre vert-bleuâtre ou bleu-verdâtre de laisser exciter la phos-

phorescence des écailles, et non l'impressionnabilité du papier chimique : d'où il a conclu pour l'existence de limites bien tranchées entre les portions d'irradiation qui déterminent des phénomènes pareillement chimiques. (Voir Compte-Rendu de l'Académie des Sciences, cahier n° 9, séance du 4 mars.)

Enfin j'examinerai quels seront les résultats qu'on obtiendra en exposant à l'irradiation atmosphérique le papier chimique, ou différentes matières impressionnables, sous les écrans composés de liquides différens dont le pouvoir retardateur soit connu, et quelle sera l'influence que le vide exercera sur tous ces phénomènes.

Tels sont les sujets que je traiterai dans d'autres mémoires.

Recherches sur l'Influence des Plantes sur le Sol;

PAR M. HENRY BRACONNOT,
Correspondant de l'Institut.

On admet généralement que les mêmes espèces de plantes ne viennent pas bien plusieurs fois de suite dans le même sol ; mais la véritable cause de ce phénomène, qu'il serait si important de bien apprécier, puisqu'il se rattache aux théories les plus importantes de l'agriculture, paraît encore enveloppée de beaucoup d'obscurités. L'illustre Decandole suppose que des matières excrémentielles, provenant des sucs propres, sont rejetées par les racines des plantes dans le sol, le corrompent et

nuisent aux autres plantes qui ont la même organisation; à peu près comme un animal qui ne peut se nourrir d'excrémens des espèces analogues à lui. M. Macaire, dans un mémoire pour servir à l'histoire des assolemens (1), a cherché à confirmer par de nombreuses recherches l'ingénieuse théorie du savant botaniste, mais il faut convenir que les expériences qu'il est permis d'entreprendre présentent plusieurs difficultés, en sorte que les conséquences qu'on peut en tirer peuvent facilement induire en erreur. Je n'aurais peut-être pas osé aborder un sujet aussi délicat si je n'y avais été conduit par le fait suivant :

On sait que dans la culture dans des pots, surtout dans ceux qu'on arrose beaucoup, on a toujours soin, pour préserver les racines de l'humidité stagnante, de pratiquer un trou au fond du vase. Désirant me défaire d'un laurier rose à fleurs doubles (nerium grandiflorum) d'une trop grande dimension, je voulus voir ce qui lui arriverait si on le plaçait dans un vase qui n'aurait aucune ouverture pour laisser écouler l'excédant des arrosemens; et quoique ses racines y fussent fortement pressées dans de la terre assez maigre, il ne laissa pas d'y croître très vigoureusement. Il y a plus de trois ans que je le conserve dans cet état, et chaque été il se couvre d'une multitude innombrable de grandes et belles fleurs, qui contrastent admirablement avec le vert foncé du feuillage. Sur la fin de la floraison du même arbuste, il m'a paru curieux d'examiner la nature des excrétions que les racines avaient pu fournir à la terre après trois

(1) Annales de Chimie et de Physique, t. LII, p. 225.

années. En conséquence, je négligeai à dessein de l'arroser pendant quelques jours, et, après avoir fait une ouverture à la partie inférieure du vase et sans déranger la plante, je lavai peu à peu avec de l'eau pure la terre, ainsi que le plexus considérable de racines qu'elle renfermait; j'obtins un liquide limpide, jaunâtre, presque inodore et d'une saveur peu prononcée. Exposé au contact de l'air, il n'a point tardé à se troubler par la présence d'une quantité remarquable de carbonate de chaux, qui incrustait les vases renfermant le même liquide, et formait aussi à sa surface des pellicules blanches, cristallines et fragiles. Ce carbonate de chaux était uni à un excès d'acide carbonique retenu dans la terre du vase et provenant sans doute de la décomposition partielle du chevelu dont les racines de cet arbuste sont abondamment pourvues. Cette eau de lavage était d'ailleurs précipitée en flocons blancs par l'eau de chaux et par les alcalis.

Un demi-litre du même liquide, évaporé jusqu'à sec, a laissé 3,1 gr. d'un résidu salin pulvérulent, d'un blanc fauve, d'une saveur salée; mais sans amertume bien appréciable. L'alcool, mis en contact avec ce résidu, lui a enlevé 0,4 gr. d'une matière salée un peu amère, laquelle, exposée à la chaleur, a d'abord donné des indices d'une petite quantité de matière organique; mais bientôt la masse a pris une couleur blanche et a fini par exhaler des vapeurs pénétrantes d'acide hydrochlorique. Il reste une cendre blanche très abondante, entièrement soluble sans effervescence dans l'acide sulfurique affaibli, et qui n'était rien autre chose que de la magnésie, retenant une petite quantité de chlorure de potassium.

Ainsi les 0,4 gr. du résidu soluble dans l'alcool étaient presque entièrement formés de chlorure magnésique, d'une petite quantité de matière organique et de chlorure de calcium. La portion des 3,1 gr. du résidu salin sur laquelle l'alcool ne paraissait plus avoir d'action, traitée par l'eau, s'y est dissoute, à l'exception d'un sédiment terreux fauve du poids de 1,1 gr. formé pour la plus grande partie de carbonate de chaux, de carbonate de magnésie, de sulfate de chaux et d'un peu de matière végétale (extrait de terreau). La dissolution aqueuse séparée de ce sédiment, était brunâtre. Elle a laissé, après son évaporation, 1,5 gr. d'une masse saline fauve. Une portion de celle-ci, exposée à une chaleur rouge, a noirci et s'est fondue avec boursoufflement en exhalant des vapeurs d'acide hydrochlorique provenant d'un peu de chlorure magnétique qui avait échappé à l'alcool. En effet, la masse saline fauve, après avoir ainsi éprouvé l'action du feu, a fourni un résidu assez considérable contenant un peu de magnésie, et qui était d'ailleurs formé, pour la plus grande partie, de chlorure de sodium et de chlorure de potassium, d'un peu de sulfate de potasse et de quelques vestiges de phosphate alcalin.

Une autre portion des 1,5 gr. de la masse saline fauve qui a résisté à l'action de l'alcool, a été redissoute dans l'eau. Les acides versés dans la liqueur en ont séparé une matière floconneuse brune, soluble dans l'ammoniaque, d'où elle était de nouveau précipitée par les acides. Cette matière paraît être de l'acide géique, ou plutôt un apothème de tannin, provenant vraisemblablement de la décomposition d'une partie du chevelu des racines. En résumé, je crois pouvoir établir que les 3,1 gr. du résidu

fourni par un demi-litre de l'eau de lavage où avait cru le laurier rose, sont composés approximativement de

1°	Carbonate acide de chaux et de magnésie ...	1gr,10
2°	Chlorure magnésique..................	0 ,35
3°	Matière végétale soluble dans l'alcool, environ	0 ,05
4°	Apothème de tannin, environ............	0 ,15
5°	Chlorure de sodium	
6°	Chlorure de potassium	
7°	Sulfate de chaux	.... 1 42
8°	Sulfate de potasse	
9°	Phosphate de potasse, trace	
		3gr,07

Il faut convenir que ce résultat ne se concilie guère avec la théorie qui admet que les plantes, dont les sucs propres contiennent des principes âcres et amers, excrètent une partie de ces matières par leurs racines, puisque celles du laurier rose, dont l'âcreté vireuse est bien connue, n'ont rien produit de semblable, au bout de trois ans, dans un vase sans ouverture par le bas, et ne pouvant, par conséquent, rien perdre par les arrosemens. A ces faits j'ai cru devoir en ajouter d'autres, et d'abord j'ai cherché à étudier les exsudations des racines des plantes dans lesquelles on les a déjà observées; dans le *carduus arvensis*, l'*inula helenium*, le *scabiosa arvensis*, plusieurs euphorbes et plusieurs chicoracées, etc.; mais les recherches que j'ai pu faire à cet égard ne m'ont conduit à aucun résultat satisfaisant. J'ai pensé aussi qu'il ne serait pas inutile de répéter quelques unes des expériences citées dans le mémoire où M. Macaire a voulu démontrer les excrétions des racines. Une de celles qui au

premier aspect m'a paru la plus concluante est celle-ci : M. Macaire fit végéter dans de l'eau pure des plantes de *chondrilla muralis* pourvues de leurs racines, en ayant soin de les remplacer tous les deux jours, sans renouveler l'eau. Au bout d'une semaine cette eau prit une teinte jaune, une odeur analogue à celle de l'opium, une saveur amère vireuse, et laissa par l'évaporation un résidu brun-rougeâtre. Désirant répéter cette expérience, mais n'ayant pas à ma disposition le *chondrilla muralis*, je l'ai remplacé par la laitue commune. J'ai enlevé avec toutes les précautions possibles cette plante, et après l'avoir bien débarrassée par de légers lavages de la terre que ses racines retenaient, celles-ci, par leur séjour dans l'eau, m'ont en effet fourni des résultats semblables à ceux qui ont été obtenus par M. Macaire. Je n'en tirerai pourtant pas les mêmes conclusions ; car je n'ai pas tardé à m'apercevoir, et il est de fait que toutes les parties des plantes dont il s'agit, surtout dans leur jeunesse, sont d'une irritabilité si grande, que la plus légère friction suffit pour en faire jaillir le suc laiteux ; et, malgré toutes les précautions que l'on peut prendre, soit pour enlever ces plantes de terre ou pour laver leurs racines, il est presque impossible de ne pas briser quelques portions de leur chevelu, en sorte que le suc propre ne tarde pas à affluer de ce côté.

Il m'a paru que l'eau pure elle-même a une action irritante sur le corps principal de ces racines qui y sont plongées ; car j'ai eu occasion de remarquer qu'il exsudait quelquefois à leur surface des gouttelettes blanches de suc propre qui n'existaient pas sur les mêmes racines nouvellement enlevées de terre. Au surplus, dans ce dernier cas il ne serait pas impossible que de semblables

exsudations eussent lieu accidentellement par la présence des insectes; ainsi j'ai pu me convaincre que, pendant les grandes sécheresses, des pucerons établissent assez facilement leur demeure à l'extrémité la plus déliée des racines de laiteron et de la laitue. Ce qui semble d'ailleurs prouver que les racines de cette dernière plante souffrent par leur séjour dans l'eau, malgré l'état de vigueur apparente du reste de la plante, c'est qu'après avoir coupé quelques unes de leurs ramifications, le suc laiteux n'en sortait pas à beaucoup près avec la même abondance qu'auparavant.

Sur la fin de juillet, j'ai fait végéter successivement des plantes d'*euphorbia peplus* dans de l'eau pure, sans changer celle-ci, mais qui est restée presque incolore et insipide, et ne m'a fourni, après son évaporation, qu'un résidu presque inappréciable, d'une saveur un peu amère, sans âcreté; tandis que M. Macaire assure avoir obtenu une substance gommo-résineuse très âcre et prenant à la gorge. J'ignore d'où peut provenir une semblable dissidence dans nos résultats. Quoi qu'il soit, j'ai pu me convaincre que les racines de la plante dont il s'agit, étant mâchées, ne laissent pas dans la bouche une très forte impression d'âcreté, par la raison que le suc laiteux âcre y existe en beaucoup moins grande quantité que dans les tiges. Une plante d'*euphorbia breoni* étant cultivée en pots dans de la terre de bruyères, celle-ci, lavée avec de l'eau pure, la plante n'étant point dérangée, a fourni un liquide insipide, à peine coloré, qui n'a laissé après son évaporation qu'une petite quantité d'un résidu salin jaunâtre, sans âcreté, que j'ai trouvé composé ainsi qu'il suit : nitrate de potasse, chlorure de calcium, chlorure

de potassium, sulfate de potasse, sulfate de chaux, carbonate acide dechaux et extrait de terreau. Les racines entrelacées d'une plante d'*asclepias incarnata* remplissant presque entièrement un pot muni d'un trou à sa partie inférieure, ont été lavées comme ci-dessus avec de l'eau pure. Un demi-litre de ce liquide, qui était jaunâtre et insipide, a fourni après son évaporation 0,44 gr. d'un résidu jaunâtre d'un aspect terreux, d'une saveur fraîche et salée; mais sans aucune amertume ni âcreté. Ce résidu, traité à chaud par l'alcool, a fourni une liqueur qui a cristallisé en se refroidissant, et a laissé par l'évaporation une masse cristallisée en aiguilles, parmi lesquelles se trouvaient disséminés de petits cristaux cubiques; cette masse saline était presque entièrement formée de nitrate de potasse, de chlorure de sodium et de quelques indices d'une matière organique n'ayant ni amertume ni âcreté.

La portion des 0,44 gr., qui a refusé de se dissoudre dans l'alcool, paraissait insipide au goût. Elle retenait cependant encore un peu de salpêtre, et était d'ailleurs composée, pour la majeure partie, de carbonate de chaux, de sulfate de chaux, de sulfate de potasse et d'un peu d'extrait de terreau. N'ayant pu me convaincre, par les recherches précédentes, que les plantes exsudent de leurs racines des matières qui leur sont nuisibles, j'ai cru devoir encore tenter une expérience proposée aux chimistes par M. Decandole, dans le but d'apprécier la nature et la quantité des matières excrétées par l'extrémité des racines, et déposées par elles dans le sol. — Dans une plate-bande du jardin botanique de Nancy, laquelle depuis bien long-temps n'avait pas reçu d'engrais, on a

semé des graines de pavots (*papaver somniferum*) ; il y a plus de dix ans que cette plante se ressème dans le même sol, sans qu'on ait remarqué qu'elle y ait dégénéré d'une manière bien sensible. Vers l'époque où les capsules de cette plante mûrissent, et après de longues sécheresses, on a recueilli avec précaution, dans le voisinage des racines, environ deux kilogrammes de terre ; l'ayant passée à travers un crible fin, afin d'en séparer le chevelu des racines qu'elle pouvait retenir, je l'ai humectée ensuite avec de l'eau pure, puis lavée avec ce liquide après l'avoir disposée dans des entonnoirs de verre. Un demi-litre de cette eau de lavage filtrée, qui était presque insipide et d'une couleur jaunâtre, a fourni après son évaporation 0,4 gr. d'un extrait d'un jaune brunâtre, d'une saveur amère et salée. Traité par l'alcool, cet extrait s'y est dissous en partie. La liqueur alcoolique évaporée a laissé un résidu jaunâtre, attirant fortement l'humidité de l'air, et d'une saveur amère et salée très prononcée. Une portion de ce résidu jaunâtre, exposée sur une lame de platine à la flamme d'une bougie, se boursouffle, noircit et fuse très légèrement, ce qui indique un peu de nitre; mais bientôt les traces charbonneuses disparaissent, et il reste un résidu blanc salin considérable, fusible à une chaleur rouge, attirant puissamment l'humidité de l'air, sans action sur le papier réactif, et d'une saveur très amère; ce n'était rien autre chose que du chlorure de calcium mélangé de carbonate de chaux : ce dernier provenait sans doute de la décomposition partielle du chlorure par la potasse du nitre mise à nu. Afin de m'assurer si une substance amère, autre que le chlorure calcique, se trouvait dans

le résidu alcoolique, j'ai redissous dans l'eau ce qui me restait de celui-ci, et, après en avoir séparé la chaux par le carbonate de soude, la liqueur évaporée à siccité, n'a fourni à l'alcool concentré que des indices de matière organique, mais sans amertume qui puisse rappeler celle des pavots. La portion des 0,4 gr. d'extrait qui a résisté à l'action de l'alcool, traitée par l'eau, s'y est redissoute en grande partie, à l'exception de 0,1 gr. d'un sédiment fauve, formé de carbonate et de sulfate de chaux qui retenait un peu d'extrait de terreau. La liqueur séparée de ce dépôt a fourni, après son évaporation, un extrait brunâtre un peu plus abondant que le résidu alcoolique dont je viens de m'occuper.

Une portion de cet extrait, exposée au feu, brûle avec boursoufflement, et ne tarde point à laisser une cendre blanche très abondante, formée de carbonate de chaux, et qui ne retenait que des traces de chlorure alcalin et de sulfate de potasse. D'où il suit que cet extrait, insoluble dans l'alcool, était pour la plus grande partie composé de chaux unie à un acide organique. Soupçonnant que cette combinaison pouvait être de l'acétate de chaux, j'ai fait redissoudre du même extrait dans un peu d'eau, et j'y ai ajouté de l'acide sulfurique affaibli ; il s'est formé un précipité de sulfate de chaux, et, en exposant le mélange à la chaleur, il s'est répandu des vapeurs acétiques. Le même extrait est précipité abondamment par le sulfate de fer peroxidé, mais sans que la liqueur prenne une couleur rougeâtre qui pourrait faire supposer la présence de l'acide méconique. L'acétate de plomb, le nitrate d'argent et le tannin y forment aussi des précipités.

En résumé, le sol dont il s'agit a fourni à l'eau les matières suivantes :

1° Chlorure de calcium } quantité remarquable;
2° Acétate de chaux }
3° Matière organique peu sapide, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool;
4° Carbonate de chaux;
5° Sulfate de chaux;
6° Extrait de terreau;
7° Chlorure de sodium et sulfate de potasse, traces.

On peut admettre avec quelque fondement que la matière organique peu sapide a été fournie au sol par les pavots; mais doit-on la considérer comme une excrétion des racines, ou ne provient-elle pas plutôt de la décomposition de ces dernières, ainsi que des autres parties de la plante? Cette dernière supposition me paraît plus probable, parce qu'on observe dans le sol le chevelu de ces mêmes racines dans un état plus ou moins avancé de décomposition. Il ne faudrait peut-être pas en dire autant de l'acide acétique que j'ai trouvé dans le même sol. Il serait possible qu'il eût suinté par l'extrémité des racines des plantes de pavots, ou du moins pendant la germination des graines, puisque dans cet acte MM. Becquerel et Matteucci ont constamment obtenu de l'acide acétique lorsqu'ils ont fait germer des graines dans le carbonate de chaux (1).

Quoi qu'il en soit, je me suis assuré par l'expérience suivante que l'acétate de chaux à très petites doses est

---

(1) Annales de Chimie et de Physique, t. LV, p. 310.

singulièrement nuisible à la végétation. Trois plantes de mercuriale annuelle ont été placées, la première dans un décilitre d'eau pure, dans laquelle j'ai fait dissoudre 0,1 gr. d'acétate de chaux cristallisé; la seconde dans une même quantité d'eau contenant en dissolution 0,4 gr. de chlorure de calcium anhydre, et la troisième dans de l'eau pure. Les deux dernières de ces plantes ont conservé leur fraîcheur pendant long-temps, tandis que celle dont les racines plongeaient dans la légère dissolution d'acétate de chaux, a bientôt donné des signes non équivoques d'empoisonnement; en sorte qu'au bout de six jours elle était flétrie et en partie desséchée, ce qui m'a paru remarquable (2). Toutefois dans son mémoire sur les assolemens M. Macaire cite une expérience qui semble ne laisser aucun doute, que non seulement les excrétions des racines débarrassent la plante des matières inutiles à sa nutrition; mais aussi qu'elles peuvent la dépouiller d'une partie des substances vénéneuses qu'on lui a fait absorber, à peu près comme les animaux rejettent par les excrémens les poisons qu'ils ont ingérés. M. Macaire a placé une plante de mercuriale annuelle de manière que les racines étant bien lavées, une portion de celle-ci fût plongée dans une solution légère d'acétate de plomb, et l'autre partie dans de l'eau pure. Cette eau pure, examinée deux jours après, donna des signes non équivoques de la présence du sel de plomb. Cette expérience était assez remarquable pour m'engager à la répéter; elle m'a donné en effet un semblable résultat; mais

(1) L'acétate de magnésie, à petite dose, nuit aussi à la végétation de la mercuriale, mais moins que l'acétate de chaux.

je suis bien loin d'en conclure avec M. Macaire que le sel de plomb a été excrété par les racines; car j'ai pu facilement me convaincre qu'il n'a passé dans l'eau pure que par l'attraction capillaire des racines, à peu près comme il aurait pu le faire par le moyen de plusieurs fils de laine ou d'une mèche de coton. En effet, si dans la même expérience on a soin d'envelopper avec du papier gris la partie supérieure des racines dont les extrémités plongent dans la dissolution d'acétate de plomb, et qu'on renouvelle de temps en temps ces compresses, elles s'imprégneront de la dissolution plombique, et il n'en passera point du tout dans l'eau pure du vase où plonge l'autre portion des racines, en prolongeant même l'expérience jusqu'à ce que toute la plante empoisonnée soit presque entièrement desséchée (1); et cependant cette portion de racines, qui plonge dans l'eau pure, de même que tout le reste de la plante, sans exception, est gorgée d'acétate de plomb, comme je m'en suis assuré par le sulfhydrate d'ammoniaque. Non seulement la mercuriale annuelle absorbe la dissolution d'acétate de plomb pour la répandre dans tout le système organique par le moyen des racines, mais j'ai remarqué aussi que le même sel se combinait à la superficie de ces dernières à

(1) Dans cet état de dessiccation, j'ai remarqué çà et là, sur les tiges de cette plante, et même sur les racines, des taches d'une couleur bleue azurée très belle, dont la nuance n'était point altérée par les acides et par les alcalis, et qui me paraissait dûe à de l'indigo dont l'extraction pourrait offrir peut-être quelques avantages. Ce qu'il y a de bien certain, c'est que non seulement la mercuriale annuelle, mais aussi la mercuriale vivace, prennent en séchant une couleur bleuâtre.

peu près comme sur un tissu. C'est sans doute pourquoi, dans une expérience de M. Macaire, de pareilles racines bien lavées et plongées pendant quelque temps dans de l'eau pure, ont fourni à celui-ci quelques indices de plomb.

Les expériences que je viens de présenter ne sont pas favorables, comme on le voit, à la théorie des assolemens fondée sur les excrétions des racines. Ces excrétions, si réellement elles ont lieu à l'état normal, sont d'ailleurs si obscures et si mal connues, qu'il y a lieu de présumer que c'est à d'autres causes qu'il faut avoir recours pour parvenir à expliquer le système général des rotations.

Nancy, le 16 août 1839.

Considérations et Expériences sur la Diathermansie, ou Coloration calorifique des Corps;

PAR M. MACÉDOINE MELLONI.

Les anciens philosophes pensaient que la chaleur des rayons solaires était une conséquence immédiate de leur faculté d'illumination; et il faut convenir qu'une telle manière de considérer le phénomène paraît au premier abord solidement appuyée sur l'expérience, puisque la température qui se développe au foyer des lentilles et des miroirs exposés au soleil devient d'autant plus éle-

vée que l'intensité de la lumière concentrée sur ce point est plus vive et plus brillante.

Vers la fin du dernier siècle, quelques physiciens observèrent que la chaleur obscure provenant des corps terrestres, chauffés au-dessous de l'incandescence, possède plusieurs propriétés de la chaleur solaire. En effet, les rayons invisibles des sources à basse température marchent en ligne droite, parcourent instantanément un espace quelconque, et sont susceptibles de se réfléchir, en formant l'angle de réflexion égal à celui d'incidence, sans changer ni leurs directions, ni leurs intensités, lorsqu'on agite l'air atmosphérique interposé sur leur passage. Mais on ne trouva pas d'abord cette espèce de chaleur susceptible de se transmettre immédiatement par le verre et les corps transparens, à l'instar de la chaleur qui accompagne les rayons lumineux : on en déduisit qu'elle constituait un agent particulier, *sui generis*, essentiellement distinct de la chaleur solaire.

Les expériences de Delaroche, exécutées dans le courant de l'année 1813, introduisirent dans la question de nouveaux élémens qui rendirent cette opinion toujours plus probable aux yeux de ses partisans; on y trouva même une preuve évidente de la transformation graduelle que le rayonnement obscur subit pour se convertir en rayonnement lumineux. En effet, Delaroche observa que si les rayons calorifiques lancés par les sources dont la température est inférieure à 150° cent. ne pouvaient pas traverser immédiatement une lame de verre, la chaleur rayonnante provenant des flammes y passait cependant en quantité notable, ainsi que celle des métaux incandescens. Quant aux rayonnemens des corps

échauffés aux températures intermédiaires, la proportion de chaleur immédiatement transmise par la lame de verre, faible d'abord pour les rayons des sources calorifiques à 150 ou 200°, commençait à devenir sensible pour les sources supérieures; en sorte que le caractère de la transmission propre aux rayons solaires devenait d'autant plus marqué dans les rayonnemens terrestres, que la température du corps rayonnant s'approchait davantage de celle où commence le premier dégagement de lumière : on en conclut que *la force* nécessaire au rayonnement calorifique pour traverser les corps solides, instantanément et immédiatement à la manière des rayons lumineux, croît avec la température de la source; d'où la conséquence que la chaleur subissait, en vertu de cette augmentation, un certain changement qui la transformait peu à peu en lumière.

De nouvelles expériences montrèrent dans ces derniers temps que les conclusions auxquelles on avait été conduit par les observations des physiciens français, ne pouvaient guère se soutenir; car on découvrit une substance douée, comme le verre, de solidité et de transparence, qui transmet en abondance, par voie immédiate, toute espèce de chaleurs; en sorte que les rayons lancés par les parois d'un vase plein d'eau bouillante passent instantanément, à travers plusieurs pouces de cette substance, avec la même facilité que la chaleur provenant des corps incandescens, des flammes ou du soleil. On put se convaincre d'ailleurs que la transparence n'est pas une condition indispensable à la transmission immédiate de la chaleur rayonnante, puisqu'on trouve des corps diaphanes rembrunis par une certaine quantité de

matière noire, qui, étant exposés au rayonnement lumineux et calorifique d'une flamme, transmettent une quantité de chaleur fort supérieure à celle qui passe par les corps doués de la plus grande limpidité. Il existe même plusieurs substances complétement opaques qui livrent passage aux rayons calorifiques. D'autre part, en réunissant ensemble certaines substances diaphanes, on peut en former des lames composées tout-à-fait imperméables à la chaleur rayonnante d'une origine quelconque. Ces doubles lames, et en général tous les corps, simples ou multiples, doués de la même propriété d'intercepter le rayonnement calorifique, furent appelés *athermanes*, par opposition aux corps plus ou moins perméables aux rayons de chaleur qui reçurent le nom de *diathermanes* : d'où *diathermanéité*, pour exprimer la faculté de transmettre la chaleur à l'état rayonnant; faculté qui, d'après ce que nous avons dit plus haut, se trouve en plusieurs circonstances tout-à-fait indépendante de la transparence proprement dite.

Au reste, excepté la substance d'égale transmission dont il a été question précédemment, chacun des corps diathermanes, successivement exposé à des rayons calorifiques d'origine différente, change tellement son pouvoir diathermique, que certains rayons peuvent le traverser librement, d'autres y subir une interception totale.

Ces faits apportaient des données fort importantes sur la chaleur et ses rapports d'analogie ou d'opposition avec la lumière; cependant ils ne suffisaient pas, à mon avis, pour faire ressortir d'une manière bien évidente les véritables relations qui existent entre les deux principaux

agens de la nature. En conséquence, au lieu de proposer de nouvelles théories sur la chaleur, il me parut plus utile et plus convenable de poursuivre les recherches expérimentales, et de passer en revue les lois connues de l'optique, afin de voir s'il n'y avait point parmi elles quelque principe général auquel on pût rapporter la nature de cette singulière force, qui rend le verre et autres corps diaphanes tantôt *opaques*, et tantôt *transparens* aux rayons calorifiques.

Je repris donc mes expériences; je les multipliai, je les variai, en m'occupant surtout des moyens d'avoir des mesures exactes, des résultats sûrs, évidens, à l'abri de toute objection; et lorsque j'eus parcouru de mon mieux le champ de cette nouvelle branche de physique, et recueilli le plus grand produit possible avec les faibles forces dont je pouvais disposer, il me parut en résulter d'une manière évidente que la cause des phénomènes de transmission et d'interception calorifiques, observés successivement sur la même substance, était tout-à-fait analogue à celle qui produit le passage plus ou moins libre de la lumière à travers les milieux colorés. Un verre rouge bien pur (tel qu'on en trouve parmi certaines qualités anglaises) ne transmet que la lumière de cette couleur, et intercepte tout autre rayon coloré : voilà pourquoi, lorsqu'on regarde successivement à travers l'un de ces verres différentes flammes colorées et douées d'une intensité à peu près égale, on les aperçoit teintes en rouge, et d'autant plus faibles qu'il y a une moindre quantité de lumière rouge mêlée à leur teinte principale; de manière que les rayonnemens tout-à-fait exempts de cette sorte de lumière ne donnent aucune image appré-

ciable. C'est ainsi que la chaleur passe en quantité plus ou moins grande, ou se trouve totalement interceptée, par une lame de verre incolore successivement exposée au rayonnement des flammes, des métaux incandescens et des parois d'un vase plein d'eau bouillante. Dans les deux premiers cas, on trouve parmi les différentes espèces de chaleur qui composent le faisceau incident des rayons plus ou moins nombreux doués de la *coloration calorifique* du verre; tandis qu'il n'existe pas un seul de ces rayons dans le faisceau de chaleur qui provient de la dernière source. Cette théorie suppose donc dans le verre, et généralement dans toutes les substances diaphanes blanches, ou, pour mieux dire, parfaitement limpides et incolores, une qualité invisible, totalement analogue à la coloration. Pour distinguer cette qualité de la diathermanéité, on l'appelle *diathermansie* (1).

(1) On voit par là que le mot diathermansie signifie une qualité bien différente de la diathermanéité. Celle-ci indique la faculté de transmettre une portion aliquote du rayonnement calorifique : l'autre signifie la propriété de livrer passage dans certains cas seulement à certains rayons de chaleur. La différence de ces deux qualités des corps est si grande, que deux lames exposées au rayonnement d'une source donnée peuvent fort bien avoir le même degré de diathermanéité, et posséder toutefois des diathermansies tellement opposées, que la chaleur émergente de l'une d'elles ne passe pas le moins du monde par l'autre, et *vice versá;* cela arrive en effet pour l'alun et le verre vert ou noir d'une épaisseur donnée. D'ailleurs une plaque de sélénite ou d'acide citrique et une plaque de sel impur suffisamment épaisse, exposées au rayonnement d'un corps incandescent, pourront aussi se montrer douées d'un égal degré de diathermanéité; mais en faisant tomber sur chacune d'elles les rayons d'un corps chauffé à 400°, on verra que la seule plaque de sel continuera

Il n'entre pas dans mon but actuel de montrer comment, en partant de ce point de vue, on explique d'une manière simple et facile tous les phénomènes récemment découverts sur la transmission calorifique; qu'il me soit permis seulement de dire en passant que la diathermansie n'est pas du tout une création hypothétique, comme quelques personnes l'ont soutenu, mais une pure idée de comparaison tirée de deux ordres de phénomènes tout-à-fait analogues. Pour en être convaincu, il suffit de faire abstraction du mot et du parallèle avec la lumière, et on verra que la prétendue hypothèse devient un simple énoncé des faits.

Nous avons dit plus haut que les flammes et les corps incandescens lancent une quantité assez forte de rayons calorifiques doués de la diathermansie propre au verre; tandis que les rayonnemens chauds et non lumineux en renferment une proportion très petite, et d'autant moindre que la température de la source est moins élevée. Or, l'expérience prouve que la réfrangibilité moyenne d'un rayonnement calorifique augmente avec la température de la source. Les rayons de chaleur qui proviennent d'une série de sources disposées selon l'ordre de leurs propres températures sont donc analogues aux

---

à transmettre la même portion de chaleur; l'autre ne donnera plus aucun effet appréciable : la première transmission doit donc être attribuée à la diathermanéité, la seconde à la diathermansie. J'insiste sur le véritable sens de ces deux dénominations, parce que quelques auteurs récens me paraissent les avoir employées indistinctement. La généralité des physiciens ne suivra pas, j'espère, cet exemple pernicieux qui, étant introduit dans la science du calorique rayonnant, y apporterait la plus grande confusion.

différens rayons colorés qui constituent le spectre solaire ; la partie la plus réfrangible, c'est-à-dire le violet, l'indigo et le bleu, représentant les rayonnemens des corps enflammés ou incandescens, et la partie opposée, savoir, le rouge, l'orangé et le jaune, ressemblant aux rayonnemens des corps chauds et non lumineux. Cette analogie une fois admise, il s'ensuit que la lame de verre, qui transmet ces seuls rayons des sources de haute température, possède une diathermansie analogue aux couleurs les plus réfrangibles du spectre. Or, toutes les substances diathermanes, quoique plus ou moins perméables à la chaleur rayonnante, étant exposées aux rayonnemens des différentes sources, se comportent comme le verre. On en trouve bien quelques unes qui interceptent certains rayonnemens transmissibles par le verre ; on en trouve d'autres qui transmettent, au contraire, une partie des rayons interceptés par la matière vitrée : mais toutes sont soumises à la loi générale, c'est-à-dire que les flux calorifiques, semblables à la partie supérieure du spectre solaire, éprouvent dans l'intérieur de chaque corps doué de diathermansie une absorption moindre que les flux calorifiques des sources inférieures, qui, dans tous les cas, sont totalement interceptées par une lame de deux ou trois millimètres d'épaisseur, lorsque la température de la source s'approche de 100°.

Cette uniformité d'action constitue, je ne dirai pas une objection, mais un défaut d'analogie avec les phénomènes correspondans des milieux colorés. En effet, on trouve des substances diaphanes de toutes les couleurs ; pourquoi donc les corps diathermanes sont-ils tous doués de diathermansies analogues aux teintes su-

périeures du spectre? pourquoi n'y en a-t-il pas de semblables aux milieux jaune, orangé, rouge?

Je conviens que nous sommes encore loin d'avoir soumis aux expériences thèrmoscopiques toutes les substances naturelles ou artificielles, et que par conséquent nous ne pouvons guère affirmer qu'il n'existe point de corps qui agisse sur les rayonnemens des différentes sources en sens contraire des autres; mais on ne peut nier que l'absence d'un milieu doué de cette propriété ne laisse incomplète la théorie de la diathermansie. Cependant tous les faits relatifs à la transmission calorifique se conçoivent si nettement en les rapportant aux phénomènes de la coloration, qu'en poursuivant sans relâche mes essais, je ne désespérais pas de remplir tôt ou tard cette lacune de la science; et chaque fois que je pouvais me procurer de nouvelles substances diathermanes, je ne manquais pas d'en étudier essentiellement la diathermansie, afin de voir si elle satisfaisait aux conditions cherchées; mais le résultat de ces études fut constamment négatif : toutes les substances explorées se trouvaient soumises à la loi générale, et transmettaient par conséquent une proportion de chaleur d'autant plus faible que la température de la source était moins élevée.

De si longues et infructueuses recherches me conduisirent à l'examen des causes auxquelles on devait rapporter leur manque de succès. J'en passai plusieurs en revue, et je crus enfin l'apercevoir très distinctement dans la nature même des conditions où se trouvent les deux espèces de forces électives que les corps exercent sur les rayons de lumière et de chaleur. En effet, les milieux colorés sont composés d'un corps diaphane uni à une petite dose d'une substance particulière, et suscep-

tible d'isolement, que les chimistes appellent *matière colorante.* Ces milieux existent en grand nombre, parce que la classe des corps diaphanes et incolores est fort nombreuse, et que d'ailleurs la matière colorante s'y introduit aisément et sans produire aucune altération essentielle dans leur structure moléculaire. Mais la nature de cette qualité, d'où dépend la diathermansie, est tout-à-fait inconnue et privée de caractères apparens ; elle paraît jusqu'à présent inséparable de la substance diathermane. D'autre part, nous n'avons qu'un seul corps, le sel gemme, qui soit parfaitement *limpide* pour le calorique rayonnant, c'est-à-dire perméable à toutes sortes de chaleurs rayonnantes. Enfin, lors même que l'on parviendrait à connaître ce principe élémentaire qui donne naissance à la diathermansie, et qu'on pût l'isoler, il serait extrêmement difficile de le mêler intimement au sel gemme, qui ne souffre ni l'action de la chaleur, ni l'action des liquides, sans perdre cette constitution moléculaire d'où dépendent ses propriétés de transmission.

Mais reprenons le fil de nos considérations expérimentales sur la matière colorante. Les verres colorés étant soumis aux essais thermoscopiques donnent des résultats qui, au premier abord, semblent fort singuliers, et qui se trouvent cependant parfaitement d'accord avec le principe de la diathermansie lorsqu'on les examine sous leur véritable aspect.

Si l'on prend un verre blanc et plusieurs verres colorés de même épaisseur, et qu'on les fasse traverser successivement par le rayonnement lumineux et calorifique d'une flamme à température constante, on trouve, 1° que la quantité de chaleur transmise est beaucoup

plus faible dans les lames colorées que dans la lame incolore; 2° que pour la même espèce de verre, la transmission diminue à mesure que la teinte devient plus foncée; 3° que pour les espèces différentes, la quantité de chaleur transmise n'a aucun rapport ni avec l'ordre chromatique du spectre solaire, ni avec l'intensité de la coloration; car la transmission des verres teints en rouge et en violet foncé est à peu près égale et beaucoup plus abondante que celle de tout autre verre légèrement coloré. Ce dernier fait est pour ainsi dire une conséquence directe de l'opposition qui existe quelquefois entre les deux transparences des corps pour la chaleur et la lumière; les autres montrent que les matières colorantes absorbent une portion considérable du rayonnement calorifique. Or, l'action interceptante de ces matières peut s'exercer en deux modes bien distincts : elles peuvent absorber également toutes sortes de rayons, ou agir spécialement sur telle ou telle espèce de chaleur. Dans le premier cas, le faisceau calorifique émergent du verre coloré devra avoir précisément les mêmes propriétés du faisceau transmis par le verre incolore, et par conséquent les deux faisceaux passeront en égale proportion au travers de tout autre milieu; dans le second cas, les diverses espèces de rayons qui composent le flux calorifique incident éprouvant des absorptions différentes pendant la traversée, les faisceaux introduits dans les deux lames n'en sortiront plus avec la même composition élémentaire, et donneront des transmissions inégales en passant ultérieurement au travers d'un même corps. Cela posé, voici comment on opère pour décider la question au moyen de l'expérience. Ayant approché plus ou moins la source de la lame colorée, afin d'avoir un rayonne-

ment émergent de même force que celui du verre incolore, on interpose une plaque d'alun et on observe une transmission fort abondante que l'on mesure exactement. Or, si on emploie des lames rouge, orangé, jaune, bleu, indigo, violet, la quantité de chaleur transmise par l'alun se trouve parfaitement égale à celle que donne le rayonnement sorti du verre incolore; mais on trouve une exception remarquable pour les verres verts, et notamment pour ceux qui sont colorés au moyen de l'oxide de cuivre; alors les rayons émergens, qui, dans le cas précédent, étaient si transmissibles par l'alun, éprouvent une absorption presque complète dans l'intérieur de ce corps. En substituant à la plaque d'alun une lame d'une substance différente, on obtient des résultats analogues. Ainsi, les matières colorantes rouge, orangé, jaune, bleu, indigo, violet, diminuent la transmission en opérant indistinctement sur les diverses espèces de rayons calorifiques qui traversent le verre, c'est-à-dire que les matières colorantes combinées avec le verre diminuent la diathermanéité sans en altérer la diathermansie. L'oxide vert de cuivre, au contraire, tout en livrant passage à plusieurs des rayons transmissibles par le verre, absorbe ceux qui sont susceptibles de traverser l'alun.

L'addition de l'oxide vert de cuivre change donc la diathermansie naturelle du verre incolore; mais, selon toute probabilité, le changement effectué ne provient nullement de sa couleur, 1° parce que toutes les autres matières colorantes n'exercent aucune action élective sur les rayons calorifiques; 2° parce qu'en répétant des expériences analogues sur les minéraux diaphanes qui renferment parmi leurs variétés différentes couleurs, y compris le vert, on trouve plusieurs cas où elles donnent

toutes le même résultat; 3° parce qué les flammes de couleur verte ne possèdent aucune propriété de transmission qui puisse les distinguer spécialement des flammes de toute autre couleur.

D'ailleurs, en dernière analyse, l'action uniforme des matières colorantes sur les divers rayons contenus dans un flux calorifique semble découler tout naturellement du principe de la diathermansie. En effet, quelle que soit la cause d'où provient cette faculté, il est certain qu'on la trouve dans les substances parfaitement incolores; elle ne dépend donc nullement de la coloration; mais cela ne dit pas que quelques matières colorantes ne puissent satisfaire aux conditions de la diathermansie; et voilà, si je ne me trompe, le cas de la substance verte de nos lames vitreuses.

Quoi qu'il en soit, on ne peut douter du fait : l'oxide vert de cuivre altère considérablement la diathermansie du verre. Cette altération provient de l'absorption exercée sur la chaleur de haute réfrangibilité : on le prouve aisément en mesurant la réfraction moyenne d'un faisceau calorifique émergent de l'alun et en la comparant à celle du verre. Ainsi, l'oxide de cuivre arrête les rayons les plus réfrangibles de la flamme, et transmet la chaleur, qui, à cause de sa faible réfrangibilité, est analogue au rayonnement des sources de basse température. Mais d'autre part la matière vitrée intercepte une bonne moitié du rayonnement lancé par les métaux incandescens, et une plus grande proportion ou la totalité des rayonnemens provenant des corps chauds et non lumineux. Il en résulte que si l'oxide de cuivre possédait réellement la propriété cherchée de transmettre en abondance les rayons des sources à basse température (et

cela semblerait une conséquence assez naturelle de son action absorbante sur les rayons les plus réfrangibles de la flamme), on ne pourrait guère s'en apercevoir, tandis que cette matière est chimiquement ou mécaniquement combinée avec le verre. L'épreuve serait sans aucun doute décisive, si l'on pouvait teindre avec l'oxide de cuivre un morceau de sel gemme comme on teint le verre; mais nous avons déjà observé que l'opération ne saurait avoir lieu à cause de la facile altération qu'éprouve le sel exposé à l'action de l'eau et du feu. Je tentai alors de réunir superficiellement l'oxide au sel sous forme de couches distinctes, ainsi qu'on le pratique dans la fabrication de certains verres colorés : ces essais ne conduisirent qu'à un résultat négatif. J'allais renoncer à ce genre de recherches lorsque je me rappelai que, dans toutes les expériences de transmission successive, la chaleur émergente des verres noirs possédait absolument les mêmes propriétés de la chaleur qui sort du verre vert : la matière qui produit l'opacité dans la première espèce de verre se trouve donc dans les mêmes conditions de diathermansie que l'oxide vert de cuivre; mais elle présente aussi les mêmes difficultés pour sa réunion avec les plaques de sel gemme.

On sait que les corps réduits en lames très minces perdent la plus grande partie de leur diathermansie, ou, pour parler en d'autres termes, on sait que les lames minces livrent passage à des rayons interceptés par une plus grande masse de matière. L'espoir d'extraire de la flamme les rayons de moindre réfrangibilité, et peut-être aussi quelques rayons des sources inférieures, m'avaient engagé à faire user des lames de verre noir jusqu'à de fort petites épaisseurs : en les examinant, je m'aperçus

qu'elles étaient toutes plus ou moins perméables à la lumière directe du soleil : les images ainsi obtenues possédaient une teinte rougeâtre qui me rappela aussitôt les verres noircis à la flamme, employés vulgairement dans les observations des éclipses solaires; de là l'idée d'unir par le même procédé le noir de fumée au sel gemme, afin de voir si cette substance agissait comme la matière qui produit l'opacité du verre noir. Je passai rapidement différentes plaques de sel à la flamme d'une bougie, et après quelques essais je parvins à les noircir d'une manière bien uniforme, sans y exciter ni éclats, ni gerçures; je les exposais aussitôt aux rayons de diverses provenances, et j'eus la satisfaction d'atteindre le but auquel je visais depuis si long-temps.

Avant de rapporter les résultats de ces observations, il est fort important de se rappeler que dans ma manière d'opérer, l'échauffement de la lame soumise au rayonnement est tout-à-fait insensible au corps thermoscopique qui mesure la portion de chaleur transmise. Le procédé qui le prouve consiste à soustraire le corps thermoscopique aux rayons immédiatement transmis, tout en le conservant exposé à l'influence de la lame échauffée. Quant à la manière de le mettre en œuvre, il suffit d'employer un thermomultiplicateur, ou tout autre instrument thermoscopique doué d'une grande sensibilité, et de placer la lame à une distance convenable entre la source calorifique et le thermoscope, en la fixant d'une manière stable contre une petite ouverture centrale d'un écran métallique dont le centre soit placé sur la ligne qui joint la source au thermoscope. Dans ce cas, le corps thermoscopique reçoit l'impression de la chaleur immédiatement transmise et celle de la chaleur due à

l'échauffement de la lame. Mais ôtons la source calorifique de sa place, et disposons-la latéralement, en maintenant constante sa distance au centre de l'écran : alors les rayons provenant de la transmission immédiate ayant *percé* la lame dans une direction oblique continueront à se propager dans le même sens au-delà de l'ouverture, et ne pourront guère frapper, comme plus haut, sur le thermoscope : celui-ci restera donc soumis à la seule action calorifique de la lame qui reçoit toujours la même quantité de chaleur. Or, dans toutes les mesures de transmission, cette action, résultant de l'échauffement de la lame, est tout-à-fait insensible, et se conserve telle lors même qu'on l'augmente considérablement en rapprochant la source de plusieurs pouces, ou en tournant la lame dans le sens perpendiculaire aux rayons incidens. Cette expérience préliminaire, que nous n'avons pas manqué de répéter avec le plus grand soin sur les lames noircies de sel gemme, me paraissait d'autant plus nécessaire pour le cas actuel, que la couche de matière superposée aux plaques de sel étant formée avec la substance douée du plus grand pouvoir absorbant et émissif, on pouvait élever des doutes fort raisonnables sur son influence dans la mesure de la chaleur transmise.

Après avoir prouvé que l'instrument thermoscopique employé dans les expériences n'est nullement affecté par la chaleur propre de la couche de noir de fumée adhérente au sel ; après avoir acquis de cette manière la certitude que la seule portion de chaleur immédiatement transmise par la lame noircie peut agir sur l'appareil destiné à la mesurer, il ne reste plus qu'à jeter un coup d'œil sur le tableau suivant pour se convaincre du fait que nous avons annoncé plus haut :

Numéros d'ordre.	TRANSPARENCE DES PLAQUES.	SOURCES CALORIFIQUES. Eau bouillante, transmission: en degrés du galvanomètre.	Eau bouillante, transmission: en centièmes de la quantité incidente.	Métal à 400°, transmission: en degrés du galvanomètre.	Métal à 400°, transmission: en centièmes de la quantité incidente.	Platine incandescent, transmission: en degrés du galvanomètre.	Platine incandescent, transmission: en centièmes de la quantité incidente.	Lampe de Locatelli, transmission: en degrés du galvanomètre.	Lampe de Locatelli, transmission: en centièmes de la quantité incidente.	Rayonnement de la lampe transmis par le verre: en degrés du galvanomètre.	Rayonnement de la lampe transmis par le verre: en centièmes de la quantité incidente.	Rayonnement de la lampe transmis par l'alun: en degrés du galvanomètre.	Rayonnement de la lampe transmis par l'alun: en centièmes de la quantité incidente.
1	Diaphane	24°,6	67,0	24°,5	66,0	20°,5	55,0	17°,7	48,0	12°,6	34,0	9°,4	25,0
2	Peu diaphane	18°,4	50,0	18°,2	49,0	14°,6	40,0	12°.9	35,0	7°,5	20,0	3°,5	9,0
3	Très peu diaphane	16°,3	44,0	16°,0	43,0	12°,2	33,0	10°,1	27,0	5°,7	15,0	2°,2	6,0
4	Diaphane pour la flamme seulement. .	13°,0	35,0	12°,3	33,0	9°,3	25,0	7°,8	21,0	2°,9	8,0	0°,9	2,4
5	Diaphane pour les seuls rayons solaires	10°,2	27,0	9°,4	25,0	5°,2	14,0	4°,0	9,5	0°,8	2,0	0°,2	0,5
6	Complètement opaque.	8°,4	23,0	6°,5	18,0	3°,7	10,0	3°,1	8,0	0°,5	1,4	0°,0	0,0
7	Idem	5°,1	13,0	4°,1	11,0	2°,1	5,7	1°,8	5,0	0°,2	0,5	0°,0	0,0
8	Idem	3°,5	9,0	2°,4	6,5	0°,7	1,9	0°,2	0,5	0°,0	0,0	0°,0	0,0
9	Idem	2°,3	6,0	1°,2	3,0	0°,0	0,0	0°,0	0,0	0°,0	0,0	0°,0	0,0
10	Idem	1°,2	3,5	0°,6	1,6	0°,0	0,0	0°,0	0,0	0°,0	0,0	0°,0	0,0

Ce tableau est partagé en deux parties : la première contient les numéros progressifs et les divers degrés de transparence des lames soumises aux expériences ; la seconde renferme les indications des quatre sources employées, et le rayonnement de la flamme transmis par deux substances diathermanes, le verre et l'alun. Chacun des six flux calorifiques produisait 33° de déviation stable sur le rhéomètre lorsqu'il frappait la pile du thermomultiplicateur sans l'interposition des écrans. Les effets observés à travers les plaques noircies de sel gemme sont rapportés dans les deux colonnes placées au dessous de chaque intitulation. La première indique la position d'équilibre stable de l'aiguille rhéométrique ; la seconde contient les transmissions calorifiques réduites en centièmes de l'unité de chaleur incidente.

La constitution mécanique de la couche de noir de fumée superposée à la plaque de sel gemme pourrait faire naître quelques doutes sur la nature de sa transmission. Qui nous assure, dira-t-on, que les rayons calorifiques, au lieu de se transmettre réellement à travers la substance du noir de fumée, ne trouvent pas un libre passage dans les espaces vides interposés de l'une à l'autre particule ? La réponse de cette objection est écrite dans les nombres de chaque ligne transversale de notre tableau. En effet, si l'action calorifique observée dérivait du passage des rayons entre les insterstices moléculaires, la portion de chaleur transmise par chaque lame serait indépendante de la qualité du rayonnement calorifique ; et réellement si on substitue à la lame de sel noircie une toile très fine en fil de fer ou de cuivre, la quantité proportionnelle de chaleur qui passe au tra-

vers de ses interstices est constante, quelle que soit la nature du rayonnement calorifique, et les modifications quelconques qu'on peut lui imprimer avant de le faire parvenir sur le tissu métallique. Or, la proportion de chaleur transmise par chacune de nos lames noircies de sel gemme change extrêmement avec la nature de la chaleur incidente : donc les effets sensibles au thermoscope ne proviennent pas du passage des rayons par les solutions de continuité existantes dans la couche de noir de fumée. Nous avons montré d'ailleurs que l'action due à l'échauffement de cette couche est aussi insensible sur l'instrument. Concluons-en que nos mesures représentent les véritables données relatives à une transmission immédiate et instantanée de la chaleur au travers de la matière qui constitue le noir de fumée, transmission qui varie avec la qualité du rayonnement, mais d'une manière tout-à-fait opposée à celle des autres substances perméables au calorique rayonnant, puisqu'elle augmente lorsque la température de la source diminue; tandis que toutes les substances diathermiques connues, sans en excepter le mica noir et le verre noir opaque, transmettent une quantité de chaleur qui diminue avec la température de la source.

Et il ne faudrait pas croire que ce cas anomal est dû à la petite épaisseur de la couche de noir de fumée, parce que les lames les plus minces de chaux sulfatée, de verre, de mica, de vernis, satisfont également à la loi générale. Il est vrai que dans tous ces cas, les différences existantes entre l'une et l'autre transmission décroissent avec l'épaisseur de la couche; mais le même fait se reproduit sur le noir de fumée, comme on peut

le voir aisément par les nombres contenus dans les diverses lignes transversales du tableau, où les couches plus transparentes, et par conséquent plus minces, exposées aux rayonnemens des diverses sources calorifiques, donnent des différences moindres que les couches opaques.

D'ailleurs, on ne doit pas perdre de vue que l'accouplement du noir de fumée au sel gemme en couches distinctes a été adopté faute de l'impossibilité où nous nous trouvons actuellement, de produire une réunion plus intime entre ces deux substances, et que le noir de fumée répandu dans tous les points de la masse du sel produirait, selon toute probabilité, le même effet diathermique que l'on obtient par sa concentration à la surface de la lame. Cela s'observe effectivement, par rapport à la lumière, dans ces espèces de verre qui, pour des raisons d'art ou d'économie, reçoivent dans les fabriques une couche très mince et superficielle de matière colorante, qui imprime à tout le système les mêmes caractères optiques que présentent les lames ordinaires, où la couleur est intimement mêlée au verre dans tous les points de la masse.

Le noir de fumée combiné avec le sel gemme forme donc réellement un système d'autant plus perméable à la chaleur que le rayonnement provient d'une source de plus basse température; et celles-ci donnent, comme on sait, les rayons les moins réfrangibles : la réunion du sel gemme au noir de fumée constitue, en d'autres termes, ce corps tant cherché, qui agit sur la chaleur comme les milieux rouges et orangés sur la lumière.

Pour mettre ce beau phénomène en évidence, et faire

ressortir son opposition singulière avec les effets de transmission produits par toute autre substance, je prends une plaque de sel gemme de deux à trois pouces de longueur et je la distribue en trois portions égales : je laisse la première dans son état naturel; j'applique sur la seconde une couche mince d'un corps diathermane quelconque, sans avoir égard à sa transparence, une lame de mica noir ou blanc, par exemple, du vernis incolore ou coloré, de la colle de poisson, de la térébenthine, du verre, etc.; je noircis la troisième à la flamme d'une bougie. Je monte ensuite successivement mon appareil de transmission avec différentes sources de chaleur; et après avoir produit à chaque changement une déviation constante au rhéomètre, je fais passer contre l'ouverture de l'écran les trois divisions de la plaque de sel. La première transmet toujours la même quantité de rayons incidens; la seconde donne une transmission croissante avec la température de la source; la troisième laisse passer, au contraire, une proportion de chaleur d'autant plus faible que la température de la source devient plus élevée. Ne voit-on pas dans cette expérience l'image exacte de ce qui arrive lorsqu'on regarde successivement à travers la même série de verres blancs et colorés, des flammes de couleurs différentes?

Le parallèle, avancé plus haut, entre les plaques noircies de sel gemme et les milieux perméables aux seuls rayons lumineux doués d'un certain degré de réfrangibilité, ne doit guère s'étendre au-delà des limites que nous lui avons assignées. Si on voulait l'appliquer indistinctement à tous les phénomènes thermoptiques, et notamment aux effets d'absorption, on pourrait tomber dans

des erreurs fort graves : la raison en est évidente lorsqu'on réfléchit que la chaleur se propage dans les substances diathermanes, non seulement par voie immédiate, comme la lumière dans les corps diaphanes, mais aussi par conductibilité, en passant successivement de l'une à l'autre couche. Or, cette dernière espèce de chaleur, dont on peut toujours se rendre indépendant lorsqu'il s'agit des faits relatifs à la transmission immédiate, doit nécessairement être prise en considération dans les expériences dépendantes de l'échauffement des corps. Il s'ensuit que les phénomènes calorifiques de la transmission immédiate pouvant se débarrasser complétement de la chaleur due à la transmission successive sont, quant aux propriétés générales de propagation, parfaitement analogues aux phénomènes que présentent les rayons lumineux. Mais il n'en est plus de même dans les expériences d'absorption, où l'action de la chaleur de conductibilité introduisant un élément étranger à la lumière, change les analogies observées dans la transmission immédiate, et conduit souvent à des conséquences contraires aux lois de l'optique.

Ces réflexions deviendront encore plus évidentes en les appliquant à un exemple particulier. Supposons qu'il s'agisse de comparer la quantité de lumière qui parvient, sous l'influence d'une source invariable, à la surface postérieure d'une lame colorée, avec la quantité de chaleur qui arrive sur cette même surface postérieure dans le cas d'une plaque quelconque douée de diathermansie, exposée au rayonnement calorifique d'une lampe à niveau constant. Les faisceaux de lumière et de chaleur, incidens sur les surfaces antérieures des deux lames,

perdront plusieurs rayons élémentaires pendant leur trajet ; et les deux surfaces postérieures recevront une seule fraction du rayonnement primitif. Supposons-la d'un quart dans les deux cas : d'après cette hypothèse, trois quarts de la lumière incidente seront absorbés et ne donneront pas le moindre indice lumineux de leur disparution sur la surface postérieure de la lame colorée, qui *sera éclairée* par un seul quart de faisceau incident. Mais l'analogie se soutiendra-t-elle relativement à la lame diathermique ? Chacun prévoit la réponse. Si la surface postérieure de la lame ne reçoit directement qu'un quart du faisceau incident, il ne s'ensuit pas le moins du monde qu'elle *soit échauffée* par cette seule portion de chaleur. En effet, excepté le petit nombre de rayons perdus dans la réflexion, tous les autres sont interceptés d'abord près de la surface antérieure, et se propagent ensuite, en vertu de la conductibilité, jusqu'à la surface postérieure ; celle-ci reçoit donc, non seulement les rayons de la transmission immédiate, mais aussi une portion plus ou moins grande des rayons absorbés ; le reste est employé à chauffer les couches antérieures, et à les maintenir ensuite dans cet état d'équilibre calorifique mobile que les circonstances exigent, c'est-à-dire à leur conserver la température acquise lorsqu'elles ont atteint ce degré de chaleur que comporte la force du rayonnement et la température des corps environnans.

Maintenant, laissons de côté le phénomène optique, et considérons ce qui va arriver lorsqu'on expose la lame diathermane à des flux calorifiques rayonnans de même force tirés de sources différentes. Si la surface

postérieure n'éprouvait que l'effet de la transmission immédiate, il est évident qu'elle serait échauffée fort différemment dans ces diverses circonstances; car les couches antérieures se laissent traverser par une quantité plus ou moins grande de chaleur selon la nature des rayons incidens : mais la chaleur de conductibilité vient compenser en grande partie l'effet produit par les rayons directs. Considérons deux seules sources, et supposons, pour fixer les idées, que, l'équilibre mobile étant établi, la surface postérieure de la lame reçoive immédiatement trois dixièmes des rayons incidens dans le premier cas, et un dixième seulement dans le second. Soit a l'intensité du rayonnement dans les deux circonstances : les quantités respectives de chaleur interceptées près de la première surface seront $\frac{7}{10}a$ et $\frac{9}{10}a$; et comme elles souffriront une perte pendant la traversée de la lame, supposons-les réduites à $\frac{1}{n}$ de leur valeur initiale lorsqu'elles arrivent à la seconde surface : on aura $\frac{7.a}{10.n}$, et $\frac{9.a}{10.n}$ pour les quantités de chaleur conduite qui parviennent à la surface postérieure. En ajoutant ces quantités aux effets respectifs du rayonnement direct, on obtiendra $\frac{(3n+7)a}{10.n}$, et $\frac{(n+9)a}{10.n}$ pour les sommes de chaque couple de flux calorifique que la surface postérieure de la lame reçoit dans les deux cas. Or, on voit que les deux sommes ne sont pas égales; mais leur différence devient d'autant plus petite que la valeur n s'approche davantage de l'unité; ce qui revient à dire, en d'autres

termes, que les échauffemens tendent à l'égalité à mesure que diminue la résistance opposée par la lame au calorique de conductibilité; et comme cette résistance n'est jamais nulle rigoureusement parlant, il s'ensuit que, pour toute sorte de lames, la quantité de chaleur communiquée à la surface postérieure doit varier avec la qualité des rayons incidens. Cependant, si on considère une lame très mince, on comprendra aisément que l'effet de la résistance sur la double propagation du flux de chaleur peut devenir tout-à-fait insensible à nos moyens thermoscopiques. C'est, en effet, ce qui arrive constamment pour le noir de fumée qui couvre les instrumens destinés à l'étude de la chaleur rayonnante; car dans ce cas particulier, *quelle que soit la masse de la matière superposée*, les rayons calorifiques ne peuvent pénétrer directement au-delà d'une fort petite épaisseur. Au reste, voici comment l'expérience m'a prouvé la vérité de cette proposition.

M'étant procuré deux piles thermo-électriques exactement pareilles, j'en couvris une de noir de fumée, et je laissai les élémens métalliques de l'autre entièrement découverts : toutes les deux furent ensuite garnies de leurs tubes cylindriques, et munies de tiges susceptibles de s'emboîter sur le même soutien. Cela fait, je plaçais la pile noircie entre deux flux calorifiques constans d'une qualité fort différente, les rayons de cuivre à 400°, et les rayons d'une lampe transmis par une grosse lame de verre; j'établis les communications avec le rhéomètre, et je poussai doucement la pile dans l'un et l'autre sens jusqu'à ce que l'aiguille de l'instrument se maintînt exactement au zéro de la division. J'ôtai enfin la pile à

faces noircies, et je lui substituai la pile à faces découvertes : l'indice du rhéomètre ne sortit pas de sa position d'équilibre. Or, si, dans le cas de la pile noircie, la quantité de chaleur incidente était plus faible sur la face qui regarde la source à 400° (comme cela aurait lieu en supposant que la mince couche de noir de fumée opposât une résistance appréciable aux deux portions de flux calorifique propagées par conductibilité), le rhéomètre devrait évidemment marquer, dans le cas de la pile découverte, un excès de chaleur du côté de la face tournée vers la lame ; mais les effets sont identiques dans les deux circonstances : donc l'enduit interposé n'exerce aucune action dépendante de la qualité des rayons. La même conclusion s'applique à toute autre espèce de chaleur, puisqu'en changeant les sources, l'index du rhéomètre conserve toujours son immobilité au moment où on substitue à la pile noircie la pile découverte.

Ainsi, *lorsqu'on expose un thermoscope noirci à l'action successive de divers rayonnemens calorifiques de même intensité, la couche de noir de fumée communique toujours au corps thermoscopique la même température, quelles que soient d'ailleurs l'origine des rayons ou les modifications qu'on leur fait subir avant de les faire tomber sur l'instrument*. Il est presque superflu de faire remarquer la haute importance de cette proposition pour la science du calorique rayonnant. Je m'abstiendrai donc de toute réflexion à ce sujet, et je terminerai le présent travail par quelques considérations sur la chaleur obscure qui accompagne le rayonnement des corps incandescens ou enflammés.

Plusieurs des lames noircies de sel gemme que nous

avons soumises à l'expérience sont complètement opaques, et donnent toutefois une transmission appréciable : il en résulte qu'elles ne laissent passer que de la chaleur obscure, même dans le cas où la source est accompagnée du plus grand développement de lumière.

La même chose a lieu par rapport aux lames de mica et de verre noirs opaques, qui se laissent aussi traverser par de la chaleur rayonnante, lorsqu'elles sont exposées aux émanations des corps incandescens.

Mais ces deux moyens d'extraire de la chaleur obscure d'une même source lumineuse ne fournissent point des produits identiques. En effet, fort peu de rayons émergens du sel noir opaque passent par le verre diaphane, tandis que cette dernière substance est traversée en grande quantité par les rayons qui sortent d'une lame opaque de verre noir : la différence est même beaucoup plus considérable qu'on ne saurait d'abord l'imaginer ; car une lame de verre ordinaire, ayant cinq ou six millimètres de profondeur, transmet la moitié de la chaleur émergente du verre noir opaque (1). Or, la simple inspection du tableau relatif aux transmissions des sels enfumés nous montre qu'une lame de verre est à peine perméable à quelques uns des rayons calorifiques qui sortent de la lame opaque de sel gemme (2). Concluons-en que *le flux rayonnant des flammes et des sources à haute*

---

(1) Annales de Chimie et de Physique, t. LV, p. 384.

(2) Ce tableau, rapporté à la page 56, ne présente que les données relatives à l'intensité extrêmement faible de la transmission des rayons émergens du verre diaphane par le sel noirci : mais de telles données servent aussi pour le passage inverse, car nous avons mon-

température contient, non seulement différentes espèces de chaleur lumineuse (1), *mais aussi plusieurs sortes de chaleur obscure.*

Sur le Sulfate de Carbyle et l'Acide Éthionique;

PAR M. GUSTAVE MAGNUS.

Il y a déjà quelque temps que j'ai donné la description de deux acides que l'on obtient en faisant agir de l'acide sulfurique anhydre sur de l'alcool ou de l'éther absolus : ce sont les acides éthionique et iséthionique. Plusieurs chimistes ont reconnu le dernier de ces acides. Il n'en est pas de même de l'acide éthionique ; M. Liebig (2) en a même contesté l'existence. Je l'ai donc soumis à de nouvelles recherches ; ce qui m'a conduit à quelques faits nouveaux que je vais faire connaître.

---

tré ailleurs que la quantité de chaleur qui parvient à traverser une série de lames de différentes qualités, est indépendante de l'ordre suivant lequel on les dispose.

(1) Nous employons cette expression pour nous conformer à l'usage suivi dans les Traités de Physique. Au reste, il est évident qu'après la découverte du procédé avec lequel on peut ôter à la lumière sa propriété échauffante, il n'y a plus ni chaleur lumineuse ni chaleur obscure, mais de simples rayons calorifiques, seuls, ou accompagnés de rayons lumineux.

(2) Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. XIII, p. 35.

Sulfate de carbyle.

Lorsque l'on fait absorber de l'acide sulfurique anhydre par de l'alcool absolu, il se forme dans l'alcool, sous l'influence de circonstances particulières, des cristaux blancs, soyeux, quelquefois parfaitement conformés : c'est un sulfate d'hydrogène carboné. On les a obtenus comme il suit : on a préparé de l'acide sulfurique anhydre et solide en distillant de l'acide de Nordhausen, dont on condensait les vapeurs dans un récipient refroidi avec de la glace. On a fermé le récipient avec un bouchon de verre, après y avoir placé un petit tube de verre contenant de l'alcool absolu. Ce tube pouvait avoir un demi-pouce de diamètre ; il était à peu près de la même longueur que le récipient. Il est très rare qu'on obtienne immédiatement les cristaux ; il faut mettre le tube dans un second vase avec de nouvel acide sulfurique, et quelquefois dans un troisième. Car l'acide sulfurique dans le récipient absorbe également de l'alcool : ce qui fait cesser l'absorption de l'acide par l'alcool qui est renfermé dans le tube. La formation des cristaux a lieu sans dégagement d'acide sulfureux.

On trouve en même temps ces cristaux dans le récipient fermé, parce que, ainsi que je l'ai fait remarquer, l'acide absorbe aussi bien l'alcool du tube, que ce dernier absorbe l'acide sulfurique. Mais ces cristaux sont toujours mélangés d'acide anhydre dont il est impossible de les distinguer et de les séparer. N'ayant jamais observé auparavant la formation de ces cristaux dans l'al-

cool, et ne connaissant que ceux mélangés d'acide anhydre, je les pris pour ce dernier (1).

Les cristaux qui se forment dans le tube à l'alcool sont, il est vrai, entourés d'acide fumant; mais j'ai cependant réussi à les en isoler. En décantant l'acide liquide qui remplit les interstices, ils répandaient à l'air d'abondantes vapeurs; ils absorbaient avidement l'humidité de l'air et tombaient en déliquescence. J'ai donc dû les placer sur une plaque d'argile cuite, légèrement échauffée, que j'ai mise elle-même sous la cloche de la machine pneumatique, où se trouvait encore de l'acide sulfurique concentré. Celui-ci empêchait l'accès de l'humidité, et absorbait en même temps l'acide anhydre; tandis que l'acide hydraté passait dans la plaque d'argile avec un peu d'acides sulfovinique, éthionique ou iséthionique, qui se trouvaient sur ces cristaux. On laissa les cristaux sous la cloche de la pompe jusqu'à ce qu'ils ne répandissent plus de vapeurs. Il fallut plusieurs jours, et les étendre plusieurs fois sur de nouvelles plaques d'argile. Malgré tous mes soins, l'humidité absorbée par les plaques les faisait tomber en déliquescence. Après une complète dessication, ils ne répandaient plus de vapeurs et absorbaient beaucoup plus lentement l'humidité de l'air. On les fit alors fondre dans un tube de verre.

Lorsque j'ai substitué l'éther à l'alcool absolu, je n'ai point obtenu de cristaux; il serait cependant possible qu'il s'en formât sous l'influence de circonstances particulières qui m'ont échappé. Du reste, cette expé-

(1) Poggendorf's Annalen, Bd. xxvii, p. 379.

rience m'a confirmé le fait que j'avais déjà avancé dans mes recherches antérieures sur l'acide éthionique; savoir, que, dans l'absorption de l'éther par l'acide sulfurique anhydre, il se produit toujours de l'huile de vin pesante : ce qui n'a jamais eu lieu dans le cas où on lui fait absorber de l'alcool absolu. C'est peut-être une des meilleures objections qu'on puisse fournir pour prouver que c'est à tort qu'on représenterait l'alcool comme un hydrate de l'éther; car, si cela était, l'acide sulfurique devrait lui enlever son eau de cristallisation, et agir dès lors sur lui comme sur l'éther : ce qui évidemment n'a pas lieu.

Pour faire l'analyse des cristaux, il ne faut point les peser dans un creuset; car pendant la pesée ils absorbent trop d'humidité. On les a pesés avec le tube dans lequel ils avaient été fondus, coupé le tube, renversé les cristaux et repesé rapidement le tube. La combustion par l'oxide de cuivre a donné :

	Pour cent.		Pour cent.
Carbone	12,38	Hydrogène	2,569
»	12,91	»	2,796
»	13,46	»	2,957
»	12,78	»	2,449
Moyenne	12,88	Moyenne	2,692

En chauffant les cristaux avec un mélange de salpêtre et de carbonate de potasse, ils ont fourni 85,907 pour cent d'acide sulfurique.

L'emploi de moyens aussi imparfaits pour la purification des cristaux et leur grande avidité pour l'eau, ne

permettent pas de compter sur une grande concordance dans les analyses. Cependant elles donnent assez approximativement la composition suivante :

$$\dddot{S} = 84,930$$
$$C = 12,955$$
$$\underline{H} = 2,115$$

Ce sont donc des cristaux de sulfate d'hydrogène carboné. Comme ce corps se forme aussi lorsqu'on met en contact de l'acide sulfurique anhydre et du gaz oléfiant, on ne sait si l'on doit considérer l'hydrogène carboné qu'il renferme comme de l'éthérine $4C + 4\underline{H}$, ou bien comme l'élayle de Berzélius, $2C + 2\underline{H}$, ou encore comme $C + \underline{H}$. Je n'ose donc pas lui donner le nom de sulfate d'éthérine ou d'élayle ; et comme tous les mots que l'on peut employer pour exprimer des combinaisons et qui représentent de l'hydrogène carboné, représentent exactement un des nombres atomiques que je viens d'énoncer, je propose de donner aux cristaux dont il s'agit le nom de *sulfate de carbyle*, dans lequel le mot carbyle, qui signifie hydrogène carboné, est formé de *carbo* et de *hydrogenium* (1). Si le nom n'est pas convenable, en ce qu'il annonce un sel, ce qui est peu probable, il a, d'un autre côté, l'avantage de bien représenter la composition de la substance. Chauffés avec précaution, les cristaux entrent en fusion sans se décomposer, et en refroidis-

(1) *Carbyde* serait plus exact ; mais outre que *carbyle* sonne mieux à l'oreille, il est à souhaiter, d'après M. Berzélius, qu'on adopte la terminaison *yle* pour les corps organiques qui sont composés de carbone et d'hydrogène.

sant ils forment une masse cristalline. Ils se combinent à l'eau et à l'alcool avec dégagement de chaleur, et l'évaporation ne les sépare plus de leur dissolution. La même chose a lieu avec l'éther. La dissolution aqueuse, saturée avec de la baryte, fournit des sels solubles, et en même temps un peu de sulfate de baryte, lors même qu'on a le soin de faire absorber lentement l'eau par les cristaux. Je croyais pour cette raison que l'élimination de l'acide sulfurique était le résultat de l'accession de l'eau dans la combinaison ; mais les quantités d'acide que l'on obtient sont si variables qu'elles ne peuvent être attribuées qu'à une décomposition fortuite des cristaux pendant leur dissolution dans l'eau. C'est pour cela que j'ai obtenu dans divers cas 22,43 17,60 15,62 14,50 12,99 d'acide sulfurique. Les sels de baryte solubles sont de l'éthionate de baryte mélangé d'un peu d'iséthionate ; et il semble que c'est la transformation de l'acide éthionique en iséthionique qui produit l'acide sulfurique.

Acide éthionique.

On le prépare au moyen du sel de baryte. L'éthionate de baryte a été obtenu des cristaux que l'on vient de décrire plus haut (le sulfate de carbyle) ; on le retire aussi des produits que renferme le vase qui a servi à faire l'absorption de l'acide anhydre et de l'alcool absolu. On commence par y ajouter de l'alcool absolu, puis de l'eau ; on sature ensuite avec du carbonate de baryte. On évapore les sels solubles de baryte à une température toujours inférieure à 100° centig., jusqu'à ce que la précipitation commence ; on la complète en ajoutant de l'al-

cool absolu jusqu'à ce que la liqueur ait une densité de 0,9. Il ne faut pas aller plus loin, parce qu'il se précipiterait aussi de l'iséthionate de baryte; et il est bon d'employer l'alcool absolu, parce qu'autrement l'on aurait trop de liquide, où resterait toujours de l'éthionate en dissolution. On obtient un précipité très peu consistant que l'on lave avec de l'alcool à 65°.

Du reste, tout se passe comme je l'ai décrit dans mon premier travail; mais bien que l'éthionate de baryte qu'on obtient par ce procédé possède déjà toutes ses propriétés caractéristiques, et diffère complètement de l'iséthionate et du sulfovinate, cependant il n'est pas absolument pur, et il est nécessaire de le redissoudre et de le précipiter de même avec l'alcool : cette opération doit être répétée plusieurs fois, si l'on veut avoir un produit complètement exempt des sels que j'ai nommés.

Cependant, lors même qu'on a réussi à les éloigner, il est encore très difficile d'avoir le sel assez pur pour le soumettre à l'analyse; précisément, lorsqu'il est exempt de sels étrangers, il est précipité dans un état de porosité si grand qu'il retient toujours de l'alcool. Je ne saurais décider si, pendant la dessication, ce dernier s'altère et produit un acide moins volatil, ou bien s'il est retenu si énergiquement sans altération; toujours est-il certain qu'on ne réussit pas à l'éloigner entièrement même avec le secours du vide, aidé de dissolutions répétées dans l'eau et des évaporations à basse température : car il se décompose très facilement. C'est pour cela qu'on trouvera dans les analyses de ce sel quelques différences, particulièrement dans la quantité du carbone et de l'hydrogène : le premier a toujours fourni un nombre trop fort.

Voici la composition de l'éthionate de baryte déduite des analyses :

Sulfate de baryte...	=	66,48	=	$2\,\dot{Ba}\,\dddot{S}$
Acide sulfurique...	=	22,85	=	$1\,\dddot{S}$
Carbone..........	=	6,97	=	$4\,C$
Hydrogène........	=	1,42	=	$5\,\underline{H}$
Oxigène..........	=	2,28	=	O
		100,00		

Le sel sec ne perd rien de son poids dans le vide et ne s'y décompose pas. Une température de 100° le décompose sans le secours du vide. A une plus haute température, il dégage de l'acide sulfurique et une substance particulière d'odeur empyreumatique ; il devient noir par du charbon qui se sépare, et qui, par sa présence pendant la calcination, réduit le sulfate en sulfure de baryum. Chauffé dans un tube de verre, on y remarque une sublimation de soufre. Les phénomènes de décomposition sont absolument semblables, si l'on a humecté préalablement le sel avec de l'acide sulfurique. Après l'évaporation de l'acide en excès, le charbon réduisant le sulfate en sulfure, il faut humecter de nouveau le sel après la calcination pour convertir le sulfure en sulfate.

L'éthionate se dissout dans environ dix parties d'eau à 20° centig. Pour commencer la dissolution, il faut cependant une plus grande quantité d'eau ; ce qui paraît dépendre de l'état d'agrégation dans lequel se trouve le sel en se précipitant. Si on l'évapore avec soin, il reste dissous dans la quantité d'eau qu'on vient de dire à la

température de 20°. Cette dissolution étendue peut être mise en ébullition sans que le sel se décompose ; ce qui n'a pas lieu lorsqu'elle est concentrée. L'évaporation seule suffit pour l'altérer, vraisemblablement parce que les parties qui se fixent aux bords du vase sont trop fortement chauffées.

Éthionate de potasse. — On le prépare avec le sel de baryte purifié et le sulfate de potasse. Il cristallise très facilement, ne perd rien dans le vide de la machine pneumatique aidé de l'acide sulfurique. Il ne donne point d'eau lorsqu'on le chauffe, si ce n'est en se décomposant. Il ne contient donc pas d'eau de cristallisation. A une haute température, il se boursouffle et noircit. Chauffé dans un tube de verre, il donne une sublimation de soufre. Comme il se boursouffle, on ne peut estimer le sulfate de potasse par simple calcination. On ne réussit pas mieux en l'humectant d'abord avec de l'acide sulfurique ; il se boursouffle encore plus. On a humecté le sel de quelques gouttes d'acide nitrique, et chauffé jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus de vapeurs d'acide nitreux ; on a répété cette opération jusqu'à la complète décomposition du sel. On a obtenu 59,70 pour cent de sulfate de potasse. En brûlant le sel avec l'oxide de cuivre, on a eu :

8,4395	carbone et	1,4057	hydrogène
8,422	»	1,9671	»
8,492	»	1,7875	»
8,453	»	1,744	»

On en déduit la composition suivante :

$2\dot{K}\dddot{S}$	=	59,742
$2\dddot{S}$	=	27,442
4 C	=	8,370
$5\underline{H}$	=	1,708
O	=	2,738
		100,000

Dans toutes ces analyses, le carbone est plus fort de 0,1 que ne le voudrait le calcul; mais néanmoins c'est la seule composition que l'on puisse déduire des chiffres donnés par l'analyse. Je me suis assuré ultérieurement que dans la combustion par l'oxide de cuivre, il se dégage parfois une petite quantité d'acide sulfureux : c'est peut-être à cela qu'il faut attribuer ces différences. Comme le sel, ainsi que nous l'avons remarqué, ne renferme pas d'eau de cristallisation, on peut formuler ainsi la composition de l'acide éthionique : $4\dddot{S}+4C+5\underline{H}+O$. Par conséquent il se forme du sulfate de carbyle, $4(\dddot{S}+C+\underline{H})$, prenant encore $\dot{\underline{H}}$.

Ethionate de soude. — On l'obtient de l'éthionate de baryte par le sulfate de soude. Il cristallise en beaux cristaux. Dans le vide, ils ne perdent pas de leur poids, ni lorsqu'on les chauffe jusqu'à 150°. A cette température, ils commencent à fondre et se décomposent. Ce sel ne contient donc pas non plus d'eau de cristallisation. Chauffé, il se comporte comme le sel de potasse; il se boursouffle et devient noir. Il y a aussi sublimation de soufre lorsqu'on le calcine dans le tube de verre. Traité, comme le sel de potasse, par l'acide nitrique, il a donné

52,23 et 51,91, en moyenne 52,07 de sulfate de soude. Brûlé avec l'oxide de cuivre, il a donné :

9,189	carbone et	2,170	hydrogène,
9,146	»	2,271	»

On en déduit :

$2\,Na\,\dddot{S}$	=	52,989
$2\,\dddot{S}$	=	29,767
$4\,C$	=	9,080
$6\,\underline{H}$	=	2,224
$2\,O$	=	5,940

Il résulterait de la composition de ce sel que l'acide éthionique se formerait du sulfate de carbyle en prenant $2\underline{H}$, et que sa formule serait $4\dddot{S}+4C+6\underline{H}+2O$. Evidemment, celle que l'on déduit du sel de potasse, $4\dddot{S}+4C+5\underline{H}+O$, est la véritable, lors même que, en faisant de plus amples recherches sur les sels, on en trouverait encore un qui renfermât encore moins d'oxigène que ceux de potasse et de baryte. A cette occasion, je ne puis me dispenser de faire remarquer que, dans les combinaisons organiques, on ne devrait pas regarder comme essentielle à leur composition toute l'eau que l'on ne peut en extraire par nos moyens ordinaires sans les décomposer.

Ethionate d'ammoniaque. — Il cristallise très facilement et parfaitement.

Ethionate de chaux et éthionate d'oxide de plomb. — Ne cristallisent pas et se comportent comme l'éthionate de baryte.

sulfite en sulfate de potasse et sulfure de potassium, bien que cette décomposition ait lieu, car on obtient toujours du sulfure de potassium. Par conséquent, il faut qu'une partie de l'acide sulfurique se forme par l'oxidation de l'acide sulfureux aux dépens de l'oxigène de la matière organique. Ces expériences me semblent donc prouver qu'à une certaine température et sous l'influence de la potasse, ces acides se transforment en sulfite de potasse et en une matière organique oxidée, et qu'à une plus haute température ils se changent en sulfate de potasse et en une matière organique désoxidée.

Mais en voyant la température amener de pareilles différences dans le mode de décomposition, je ne pense pas que l'on puisse rien conclure sur la composition de ces acides à la température ordinaire, ni qu'on doive les regarder comme formés d'acide hyposulfurique combiné à une matière organique oxidée. Ces expériences démontrent seulement que l'acide éthionique, aussi bien que l'acide iséthionique, appartient à la seconde classe de ces acides, que M. Berzélius a formée exprès pour eux, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent être considérés comme des sels acides de la substance organique qu'ils renferment.

M. Regnault a donné, il y a quelque temps, la description d'un corps blanc cristallin qui prend naissance lorsque l'on met en contact de l'acide sulfurique anhydre et du gaz oléfiant sec. En le faisant dissoudre dans l'eau et le saturant de baryte, il a obtenu de l'iséthionate de baryte. M. Regnault a vu que ce prétendu acide iséthionique se décomposait avec une extrême facilité ; ce qui le

distingue de l'acide iséthionique dont j'ai donné antérieurement la description, et qui n'est point altéré par une ébullition prolongée. Son opinion est, que ces acides se comportent entre eux comme le sulfate d'ammoniaque anhydre et le sulfate ordinaire. M. Woskresenski (1) a fait, dans le laboratoire du professeur Liebig, un travail de recherches sur les différences présentées par l'acide iséthionique ; mais il n'a fait que confirmer les résultats obtenus par M. Regnault. La raison du phénomène est celle-ci : en dissolvant avec précaution le corps cristallin, c'est de l'acide éthionique qui se produit, et non de l'acide iséthionique, ainsi que je m'en suis assuré plus d'une fois. Lorsqu'on le sature avec du carbonate de baryte, et qu'on évapore avec les précautions prescrites pour l'éthionate de baryte, on obtient de l'éthionate presque pur. Sans doute, M. Regnault a chauffé l'acide et l'a décomposé en acides sulfurique et iséthionique. Cette décomposition peut déjà avoir lieu par le seul mélange des cristaux avec l'eau ; car il suffit qu'on en agite une assez grande quantité avec de l'eau pour que la température s'élève notablement ; et les expériences relatées plus haut font voir qu'il est impossible d'éviter entièrement cette décomposition. M. Woskresenski n'a pu obtenir d'acide éthionique dans ses expériences, puisqu'il dit lui-même qu'il a soumis l'acide à une ébullition de deux ou trois heures.

La production de l'acide éthionique par ce corps cristallin nous apprend qu'il n'est pas composé de $2\dddot{S}+4C+4\underline{H}$ comme le pense M. Regnault, mais de $4\dddot{S}+4C$

(1) Annales de Pharmacie de Liebig, t. xxv, p. 113.

+ 4H, ce qui représente le sulfate de carbyle auquel il ressemble par tous ses caractères. J'ai tenté de le purifier dans le vide sur des plaques d'argile, comme j'avais fait pour le sulfate de carbyle obtenu de l'alcool. J'y parvins difficilement, parce qu'il forme une masse cristalline dont on ne peut isoler les cristaux. Cependant, j'en ai brûlé une certaine quantité avec de l'oxide de cuivre, et j'ai obtenu 12,232 pour cent de carbone, et 2,749 d'hydrogène; résultat qui confirme complètement l'identité de ces deux corps.

En même temps qu'il a fait connaître les cristaux qui se forment dans l'action de l'acide sulfurique anhydre sur le gaz oléfiant, M. Regnault a donné la description d'un acide auquel il a donné le nom d'*acide althionique*, et qui doit être isomérique avec l'acide iséthionique. On l'obtient en faisant agir à une haute température l'acide sulfurique hydraté sur l'alcool; il est dans les résidus de la préparation du gaz oléfiant. Cet acide soluble que l'on rencontre dans ces résidus, je l'avais déjà obtenu plusieurs fois avant que M. Regnault en eût parlé, mais tantôt comme acide éthionique, tantôt comme acide iséthionique. Depuis, j'ai cherché à plusieurs reprises à retirer de ces résidus l'acide althionique de M. Regnault; mes efforts ont été inutiles; mais les sels de baryte solubles que j'ai formés se laissaient toujours séparer en éthionate, iséthionate et quelquefois en sulfovinate de baryte. Il m'a semblé que ces résidus étaient principalement riches en acide éthionique, lorsque, dans la préparation du gaz oléfiant, on forçait la température, et que, dans le cas contraire, on avait plus d'acide iséthionique. Cependant, il ne résulte pas de ce que je n'ai point

réussi à préparer de l'acide althionique, que ce corps n'existe point : car il est bien probable que M. Regnault, dans la préparation du gaz oléfiant, a employé une température et des proportions différentes des miennes (1), bien que j'aie cherché à réussir en faisant varier l'une et l'autre de ces conditions.

Mémoire sur l'Essence de Menthe poivrée cristallisée;

PAR M. PHILIPPE WALTER.

Présenté à l'Académie des Sciences de Paris le 8 juin 1839.

Dans une note que j'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie, relative à l'essence de menthe cristallisée, j'ai pris l'engagement de rechercher s'il faut placer ce corps parmi un groupe de corps à part dont le camphre ordinaire serait le type, ou si sa place lui doit être assi-

---

(1) Comme dans la préparation du gaz oléfiant, telle qu'on la donne ordinairement, il y a toujours un boursoufflement considérable lorsqu'on mêle 1 partie d'alcool absolu et 4 d'acide sulfurique, ce qui rend cette opération très désagréable, j'ai le soin, lorsqu'il ne s'agit pas d'employer des températures ou des mélanges particuliers, de faire chauffer dans un matras volumineux à large col l'acide sulfurique auquel j'ajoute l'alcool par très petites portions; un seizième ou un vingtième du poids de l'acide. Lorsque la masse commence à noircir, je fais arriver dans le matras, par un tube de Walter traversant le bouchon, de nouvel alcool par très petites portions. On n'a presque pas de boursoufflement, et le dégagement des gaz se fait très régulièrement et sans aucun inconvénient.

gnée dans le groupe très voisin et à présent si nombreux des alcools dont l'alcool ordinaire est le type. Les expériences que j'ai entreprises décident en faveur de la première opinion. En effet, les réactions qu'exercent sur l'essence l'acide sulfurique ordinaire et le perchlorure de phosphore (réactions nettes et décisives, dont plus loin je parlerai en détail), sont contraires à la manière de l'envisager comme un alcool ordinaire. Ce groupe avec ses dérivés est plus nombreux qu'on ne serait tenté de le supposer au premier abord. J'ai tâché de le représenter dans le tableau suivant, dans lequel plusieurs corps ne sont encore qu'hypothétiques et présentent des lacunes qui, j'espère, ne tarderont pas à être comblées :

$C^{40} H^{36} + H^4 O^2$ essence de menthe.	$C^{40} H^{36}$ menthène.
$C^{40} H^{32} + H^4 O^2$ inconnu.	$C^{40} H^{32}$ essence de térébenthine.
$C^{40} H^{28} + H^4 O^2$ camphre.	$C^{40} H^{28}$ camphogène.
$C^{40} H^{24} + H^4 O^2$ inconnu.	$C^{40} H^{24}$ inconnu.
$C^{40} H^{20} + H^4 O^2$ anis.	$C^{40} H^{20}$ inconnu.
$C^{40} H^{16} + H^4 O^2$ inconnu.	$C^{40} H^{16}$ naphtalène.

L'essence de menthe a été soumise à un examen plus détaillé par M. Dumas ; les caractères que lui assigne ce célèbre chimiste diffèrent peu de ceux que je lui ai trouvés. Celle que je me suis procurée provenait de la rectification d'une essence de menthe liquide d'Amérique ; elle s'était déposée dans le flacon qui contenait le dernier tiers de la rectification d'une quantité très considérable de menthe, qu'un des premiers parfumeurs de la capitale a été chargé de rectifier pour une forte maison de droguerie.

L'essence de menthe concrète se présente sous forme

de prismes incolores, d'une saveur et d'une odeur qui sont propres à l'essence de menthe poivrée. Elle est peu soluble dans l'eau, très soluble même à froid dans l'esprit de bois, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone; moins soluble dans l'essence de térébenthine. Son point de fusion est à 34° centig.; son point d'ébullition est à 213°,5 c., sous la pression de 0^{m},76. Par une ébullition prolongée, elle s'altère un peu et prend une couleur jaune brunâtre. Elle brûle avec une flamme un peu fuligineuse. Le potassium, mis en contact avec l'essence, s'oxide peu à peu; en aidant la réaction par la chaleur, la masse devient pâteuse; traitée par l'eau, elle se sépare en deux couches, l'une consistant en une dissolution de potasse caustique colorée en rouge, l'autre probablement en un mélange d'essence et d'un carbure d'hydrogène particulier que je décrirai plus loin. La potasse caustique n'exerce aucune influence; le brôme réagit avec violence; des vapeurs d'acide bromhydrique se dégagent et une combinaison d'une couleur rouge très belle prend naissance. L'iode exerce une réaction très faible.

L'essence fut soumise à l'analyse par M. Dumas et par MM. Blanchet et Sell; mes analyses s'accordent parfaitement avec celle donnée par M. Dumas, et avec la densité de la vapeur que je lui ai trouvée.

L'essence de menthe cristallisée brute, ou l'essence dissoute dans l'alcool et cristallisée, exprimée entre du papier joseph, retient un peu d'humidité qui influe sur le résultat de l'analyse. Avant de la soumettre à l'analyse, il est nécessaire de la distiller. Une simple distillation suffit, en recueillant les premières portions qui passent à part, pour débarrasser le reste de toute son humidité.

Voici les données de plusieurs analyses :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Menthe employée.	0,2805	0,3415	0,214	0,331	0,3225	0,307
Acide carbonique.	0,786	0,948	»	0,9225	0,9055	0,852
Eau	»	0,387	0,246	»	0,373	0,345

Ces résultats ramenés en centièmes donneraient :

	Carbone.	Hydrogène.	Oxigène.
I.	77,51	»	10,11
II.	77,10	12,58	10,42
III.	»	12,7	10,11
IV.	77,38	»	10,11
V.	77,68	12,83	9,49
VI.	77,1	12,52	10,4

En calculant la composition de l'essence de menthe cristallisée d'après la formule rationnelle $C^{40} H^{40} O^{2}$, on trouve :

C^{40} . . . . = 1530,40 = 77,27
H^{40} . . . . = 250,00 = 12,62
O^{2} . . . . = 200,00 = 10,11

Ce qui s'accorde parfaitement avec le résultat de l'expérience.

La densité de l'essence fut prise par la méthode de M. Dumas ; le résidu dans le ballon avait bruni légèrement ; mais cette circonstance n'a pas du reste influé d'une manière sensible sur le résultat obtenu.

Voici les données de cette expérience :

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air . . . . $0^{gr},773$
Volume du ballon en centimètres cubes . . . 306

Température réelle du bain.............. 245°,05 c.
Température atmosphérique............. 11° c.
Pression .... 0^m,742
Air resté avec la vapeur.................. 0

Densité de la vapeur 5,62

En partant des analyses précédentes, on devrait avoir pour cette densité :

C^{40}........	16,8640
H^{40}........	2,7520
O^2........	2,2050

$$\frac{21,8412}{4} = 5,455$$

Un équivalent d'essence de menthe concrète renferme quatre volumes de vapeur ; elle présente donc le mode de condensation qui est le plus commun aux corps organiques. Après avoir esquissé les propriétés de l'essence de menthe cristallisée, je passe à la description des produits qui prennent naissance dans les réactions que lui font subir l'acide phosphorique anhydre, l'acide sulfurique concentré ordinaire, le perchlorure de phosphore et le chlore, tantôt agissant dans l'obscurité, tantôt aidé dans sa réaction par les rayons solaires.

Action de l'acide phosphorique anhydre. — Menthène.

J'ai donné le nom de *menthène* à l'hydrogène carboné, qui est le radical de l'essence de menthe cristallisée. On l'obtient le mieux par la réaction de l'acide phosphorique anhydre sur l'essence de menthe concrète. L'opéra-

tion fut exécutée dans une cornue tubulée dans laquelle on a placé de la menthe qu'on a fait fondre. On a ajouté par petites portions l'acide phosphorique jusqu'à ce que toute élévation de température ait cessé. Le liquide s'est séparé en deux couches : une, supérieure, très mobile, colorée en rouge de sang; l'autre, épaisse, colorée en rouge très foncé. Le tout fut soumis à la distillation; un liquide incolore a passé dans le récipient; le *résidu* de la cornue consistait en acide phosphorique, qui avait pris une couleur noire brillante. Le produit incolore fut traité de nouveau par l'acide phosphorique anhydre et soumis à la distillation; le même traitement fut répété une troisième fois.

Le liquide obtenu est clair, transparent, très fluide; son odeur est agréable et tout-à-fait particulière; sa saveur est fraîche; l'alcool et l'éther, ajoutés par petites portions, produisent d'abord un trouble qui disparaît par un excès du véhicule; il est très soluble dans l'essence *de* térébenthine, moins soluble dans l'esprit de bois, insoluble dans l'eau. Le potassium est sans action sur lui, seulement sa surface prend un éclat plus argentin. Il brûle avec une flamme intense et fuligineuse; son point d'ébullition est à 163°, sous la pression 0m,76; son poids spécifique est = 0,85. à 21° centig. L'acide sulfurique n'exerce à froid aucune action sur lui; l'acide nitrique et le chlore présentent des réactions particulières que j'ai étudiées un peu en détail, et dont je parlerai plus bas. L'acide chlorhydrique liquide, mis en contact avec le menthène à froid, se colore légèrement en jaune; si on fait bouillir le tout, il prend une couleur rouge; mais plus le menthène est pur, moins la coloration est mar-

quée ; elle est probablement due à quelques traces d'essence qui l'accompagnent. Le brôme en réagissant produit une couleur magnifique, rouge pensée. L'iode produit une coloration rouge. Si on chauffe le tout, un dégagement acide, à peine sensible au papier de tournesol, se manifeste, et le liquide prend une couleur vert-sale.

Soumis à l'analyse, il m'a donné le résultat suivant :

	I.	II.	III.
Menthène employé.	0,2895	0,3[illegible]	0,372
Acide carbonique..	0,918	0,987	1,178
Eau..............	0,339	0,361	0,426

D'après ces données, cent parties de menthène renferment :

	I.	II.	III.
Carbone	87,74	87,53	87,59
Hydrogène.....	12,99	12,85	12,71

Ces résultats se rapportent parfaitement à la formule $C^{40} H^{36}$, qui donnerait :

C^{40}	1530,40	87,18
H^{36}	225,00	12,82

J'ai pris deux fois la densité du menthène ; le résidu du ballon dans les deux expériences a bruni légèrement ; ce qui explique la petite différence entre le résultat trouvé et le résultat que nous donne la formule.

Voici les données de ces deux expériences :

I. Excès du poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air.................... 0gr,769
Capacité du ballon.................... 340 c. c.
Température réelle du bain........... 198° c.

Température de l'air atmosphérique......	13° c.
Pression............................	$0^m,762$
Air restant.........................	14 c. c.

Densité trouvée....... 4,93

II. Excès du poids du ballon............	$0^{gr},831$
Capacité du ballon....................	332 c. c.
Température réelle du bain............	191°,5 c.
Température de l'air..................	13°,5
Baromètre.............................	$0^m,753$

Densité trouvée....... 4,95

D'après la formule admise précédemment, on aurait :

C^{40} 16,8640
H^{36} 2,4768

$$\frac{19,3408}{4} = 4,835$$

Un équivalent de menthène renferme donc quatre volumes de vapeur. L'acide phosphorique en agissant sur l'essence de menthe lui enlève deux équivalens d'eau et met en liberté le menthène. Il faut donc exprimer la composition de la menthe cristallisée par la formule $C^{40} H^{36} + H^4 O^2$, qui explique d'un seul coup d'œil cette réaction si nette.

Action de l'acide sulfurique concentré ordinaire.

En broyant à froid une partie d'essence de menthe et deux parties d'acide sulfurique, on obtient une matière à demi fluide, d'une belle couleur rouge de sang. La

réaction qui a lieu est très faible, ou pour ainsi dire nulle, parce que, si on vient à saturer l'acide par un alcali, on retire la presque totalité de l'essence employée. Il n'en est plus de même quand on fait intervenir la chaleur. En effet, si on chauffe le tout à feu nu, il y a décomposition complète, d'abondantes vapeurs d'acide sulfureux se dégagent, et il reste pour résidu une masse fortement charbonnée. Une chaleur modérée, celle du bain-marie, agit bien différemment; cette matière à demi fluide se partage alors en deux liquides : un, plus léger, transparent, qui vient surnager à la surface; et l'autre, bien épais, fortement coloré en rouge, qui gagne le fond. J'ai soumis ces deux liquides à un examen attentif. J'ai continué de traiter le premier par de l'acide sulfurique concentré, d'abord encore une fois au bain-marie, ensuite à froid, tant que l'acide sulfurique se colorait. Après six à sept traitemens, je suis parvenu à obtenir un liquide transparent, mobile, inodore, sur lequel l'acide sulfurique n'exerçait plus aucune réaction. J'ai lavé ce liquide à l'eau, ensuite je l'ai mis en contact avec des morceaux de potasse caustique pour le débarrasser des traces d'acide sulfurique et d'humidité qu'il pouvait contenir. Soumis à l'analyse, il m'a donné le résultat que voici :

0,268 matière employée,
0,848 acide carbonique,
0,324 eau.

Ou en centièmes :

Carbone........	86,2
Hydrogène........	13,4

Il était évident que c'était du menthène; mais l'absence de toute odeur et la mobilité moins prononcée m'avaient d'abord fait supposer une isomérie; cependant, après plusieurs semaines de séjour dans la potasse, le liquide avait acquis l'odeur qui lui est particulière; et chose qui me paraît remarquable, c'est que son odeur était masquée par les traces d'humidité qu'il contenait.

Son analyse, opérée sur deux préparations différentes, m'a offert le résultat suivant :

	I.	II.
Matière employée.....	0,245	0,2725
Acide carbonique.....	0,781	0,8625
Eau................	0,288	0,325

Ces résultats traduits en centièmes donnent :

	I.	II.
Carbone.........	88,2	87,5
Hydrogène.......	13,0	13,2

Le second liquide épais, coloré en rouge, devait fixer toute mon attention. C'est dans lui qu'il fallait rechercher la combinaison du monohydrate de menthène avec l'acide sulfurique, l'acide sulfomenthique, dont l'existence décidait de la nature de l'essence de menthe elle-même. J'ai saturé cette combinaison acide par différentes bases, en vue de produire des sels dont la nature puisse me donner la certitude de l'existence de cet acide; mais n'importe dans quelles conditions je sois venu me placer, je n'ai pas pu réussir. Je crois qu'un aperçu de ces tentatives ne sera pas dépourvu de tout intérêt.

Pour préparer le sel de potasse, j'ai saturé le liquide rouge par une dissolution de potasse caustique étendue,

ensuite j'ai versé de l'alcool, qui a précipité le sulfate de potasse. Ce dernier fut séparé par un filtre, et la dissolution cristallisée a déposé par une évaporation spontanée d'abord un peu de sulfate de potasse, puis une matière huileuse, enfin un sel d'un aspect brillant, soluble en partie dans l'alcool, tout-à-fait soluble dans l'eau, qui, mis dans le vide et soumis à l'analyse, m'a fourni les résultats que voici :

0,228 matière employée,
0,309 acide carbonique,
0,14 eau.

Ou en centièmes :

Carbone.........	37,5
Hydrogène.......	6,8

Ce résultat ne s'accorde nullement ni avec la formule calculée du sulfomenthate de potasse, ni avec la formule dans laquelle on admettrait un équivalent de menthène uni à un équivalent d'acide sulfurique et un équivalent de sulfate de potasse; formule qui trouverait son analogue dans une composition annoncée récemment par M. Robert Kane, de l'essence de térébenthine avec l'acide sulfurique et le sulfate de chaux.

Ce moyen de préparation n'ayant pas réussi, j'ai changé la manière de procéder. Le liquide rouge acide fut saturé par une dissolution alcoolique de potasse caustique, le sulfate de potasse séparé par un filtre et la dissolution mêlée avec de l'éther. L'addition de ce dernier a donné lieu à un léger dépôt de sulfate de potasse; la dissolution éthéro-alcoolique a encore déposé un corps

huileux; enfin, un sel en écailles nacrées micacées, soluble dans l'eau, qui, chauffé, s'est enflammé en laissant un résidu; en un mot, un sel qui a présenté tous les caractères du sulfovinate de potasse, et qui, soumis à l'analyse, a donné à peu de chose près sa composition.

Il me restait encore à examiner le corps huileux. Il pouvait bien se faire que ce fût du monohydrate de menthène, qui, formant avec l'acide sulfurique et le sulfate de potasse une combinaison très peu stable, qui se décompose même peu à peu à l'air libre, s'était déposé dans les deux cas cités plus haut. Je l'ai lavé d'abord avec un peu d'eau, ensuite je l'ai traité par l'éther, qui le dissout avec une très grande facilité. Chauffé dans un bain-marie pour chasser tout l'éther et placé dans le vide, il a présenté à l'analyse les données que voici :

0,182 matière employée,
0,535 acide carbonique,
0,182 eau.

Ou en centièmes :

Carbone...........	81,3
Hydrogène.........	11,1

La formule du monohydrate de menthène calculée présente la composition suivante :

C^{40}..........	1530,40	81,9
H^{38}..........	237,50	12,5
O............	100,00	5,6

composition qui diffère de beaucoup de celle que j'ai trouvée au corps cité plus haut. En saturant le liquide

acide rouge tantôt par les carbonates de chaux, de baryte, de plomb, tantôt par l'eau de baryte et de chaux, les liqueurs claires m'ont donné par l'évaporation des résidus dans lesquels on pouvait bien constater la présence de substances organiques ; mais ces résidus étaient en quantité si minime, qu'il m'était impossible de les soumettre à un examen quelconque. Le résidu de la cornue dans la préparation du menthène par l'acide phosphorique anhydre, dissout dans l'eau et saturé tantôt par la baryte caustique, tantôt par le carbonate de plomb, ne m'a non plus rien présenté dont on puisse inférer l'existence des phosphomenthates de ces bases.

Action du perchlorure de phosphore. — Chloromenthène.

Dans le but de préparer un chlorhydrate de menthène analogue aux chlorhydrates d'hydrogène bicarboné, de méthylène, je fis réagir sur l'essence de menthe le perchlorure de phosphore. Quand on fond l'essence de menthe et qu'on y jette la fusion opérée du perchlorure de phosphore en petits fragmens, une réaction très vive se manifeste ; il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique ; le mélange s'échauffe fortement, change de couleur, devient d'abord bleu, ensuite rose et passe à la fin au rouge sombre. On continue à jeter des fragmens de perchlorure de phosphore tant qu'une réaction a lieu ; enfin, on distille le mélange sur un peu de perchlorure de phosphore qu'on a mis en excès. On voit paraître d'abord un liquide clair, du protochlorure de phosphore ; ensuite vient du perchlorure de phosphore ; à la

fin apparaît un corps d'une couleur légèrement ambrée, qui distille et se condense dans le récipient. Il reste dans la cornue en très petite quantité un liquide sirupeux coloré en jaune, qui ne passe qu'à une température bien plus élevée, en laissant pour résidu dans la cornue de l'acide phosphorique sous forme d'une masse charbonneuse. Ce mélange des différens produits fut versé peu à peu dans beaucoup d'eau froide, et le tout fut fortement agité. On voit alors un corps huileux jaune se rassembler à la surface de l'eau. On le sépare et on le redistille sur quelques fragmens de perchlorure de phosphore. Le produit redistillé fut traité de nouveau par l'eau; enfin, lavé avec une dissolution de carbonate de soude, mis en contact avec quelques morceaux de chlorure de calcium fondu et placé dans le vide. Ainsi préparé, ce produit soumis à l'analyse m'a fourni les résultats suivans :

	I.	II.	III.	IV.
Matière employée ..	0,3514	0,4265	0,459	0,268
Acide carbonique...	0,896	1,063	1,165	0,678
Eau	0,325	0,4	0,437	0,256

0gr,3545 du même décomposés par la chaux incandescente m'ont donné 0gr,3 de chlorure d'argent.

Ces résultats traduits en centièmes présentent :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone....	70,55	68,96	70,22	69,9	»
Hydrogène..	10,26	10,4	10,56	10,6	»
Chlore.....	»	»	»	»	20,87

Ces analyses ne s'accordent pas du tout avec la formule calculée du chlorhydrate de menthe, qui aurait donné :

C^{40}..........	1530	69,26
H^{38}..........	237	10,72
Cl^{2}..........	442	20,02

Aucune de mes analyses n'ayant atteint le chiffre 10,7 pour cent d'hydrogène que donne la formule, comme la quantité d'hydrogène qu'on obtient dans les analyses des composés contenant du chlore est ordinairement plus grande que celle que donnent les corps en général quand on les brûle, le choix m'est resté de regarder ce produit ou comme un chlorure de menthène, ou comme un chloromenthène composé dans lequel deux équivalens d'hydrogène sont remplacés par deux équivalens de chlore. La formule calculée du chlorure de menthène est :

C^{40}..........	1530	69,6
H^{36}..........	225	10,3
Cl^{2}..........	442	20,1

La formule du chloromenthène est :

C^{40}..........	1530	69.91
H^{34}..........	212	9,77
Cl^{2}..........	442	20,32

Comme j'avais tout lieu de croire que le produit contenait quelques traces d'essence qui ont échappé à l'action du perchlorure de phosphore, j'ai mis dans la préparation d'une nouvelle quantité tous les soins possibles pour la débarrasser de ces traces d'essence qui l'accompagnent. On y arrive aisément si, au lieu de se borner à deux distillations du produit sur le perchlorure de

phosphore, on réitère cette opération une troisième fois. Voici le résultat que m'a donné un produit ainsi préparé :

0,24 matière employée,
0,608 acide carbonique,
0,214 eau.

Ou en centièmes :

Carbone........	70,09
Hydrogène......	9,89

résultat qui s'accorde parfaitement avec la formule du chloromenthène et qui est corroboré par les propriétés que présente ce composé.

Il est d'une couleur jaune très pâle, plus léger que l'eau, plus lourd que l'alcool; son odeur est aromatique particulière, rappelant l'odeur des fleurs de macis; sa saveur est fraîche; il se dissout un peu dans l'eau; il est soluble dans l'esprit de bois, l'alcool; très soluble dans l'éther et l'essence de térébenthine; le potassium à froid se couvre d'une croûte brune; à chaud, il le décompose avec violence en produisant du chlorure de potassium; l'acide sulfurique concentré à froid y produit une coloration d'un rouge de sang; enflammé, il brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert; son point d'ébullition est environ à 204° centig.; mais alors le produit commence déjà à s'altérer, il noircit, et plus on continue l'ébullition, plus le point d'ébullition s'élève; le chloromenthène se charbonne et un dégagement d'acide chlorhydrique se manifeste. Une dissolution très concentrée de potasse caustique dans l'alcool est sans action

sur lui, même en faisant bouillir le tout; le chloromenthène brunit légèrement. Je l'ai soumis à l'analyse après une action très prolongée de la potasse caustique; il m'a donné le résultat que voici :

0,2643	chloromenthène,
0,672	acide carbonique,
0,243	eau.

Ou en centièmes :

Carbone........	70,35
Hydrogène......	10,20

L'action de la potasse était donc nulle : la composition du chloromenthène ne fut en rien modifiée par cet agent, qui agit d'ordinaire d'une manière si puissante.

Je crois pouvoir conclure de là que le menthène et le chloromenthène sont deux corps du même type, ayant entre eux les mêmes rapports que le gaz oléfiant, ou le gaz chloroléfiant, ou bien encore que l'acide acétique et l'acide chloracétique.

Action du chlore.

L'action qu'exerce le chlore sur l'essence de menthe concrète est remarquable, principalement dans ce qu'elle produit des composés dont la composition s'explique par les lois des substitutions. Il donne naissance à des produits différens, d'après les conditions dans lesquelles on vient se placer, si on fait agir le chlore dans l'obscurité, ou si son action est aidée par l'action des rayons solaires. Ces composés ne présentent du reste rien de bien ex-

traordinaire dans leurs caractères physiques; ils ne cristallisent pas; l'un est liquide, l'autre visqueux; cependant leur composition n'est pas dépourvue d'intérêt. En faisant passer un courant de chlore lavé et desséché dans l'essence de menthe préalablement fondue, l'essence est attaquée à l'instant; il se dégage du gaz acide chlorhydrique; l'essence change de couleur; de blanche qu'elle est, elle devient jaune-clair. On fait passer le courant de chlore tant qu'un dégagement d'acide chlorhydrique a lieu; l'opération est interrompue quand il ne se dégage plus que du chlore. Le produit, chauffé d'abord au bain-marie pour chasser autant de chlore que possible, fut lavé à plusieurs reprises à l'eau et avec une dissolution de carbonate de soude. Après ces lavages, il fut exposé à un nouveau courant de chlore, lavé à l'eau et avec une dissolution de carbonate de soude, mis en contact avec du chlorure de calcium fondu et placé dans le vide.

Trois préparations différentes m'ont donné à l'analyse les résultats que voici :

	I.	II.	III.
Matière employée...	0,388	0,3366	0,3865
Acide carbonique...	0,7	0,612	0,691
Eau..............	0,22	0,214	0,218

0gr,365 du même, décomposés par la chaux incandescente, m'ont donné 0,557 de chlorure d'argent.

D'où l'on tire :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	49,92	50,3	49,4	»
Hydrogène...	6,29	7,05	6,26	»
Oxigène.....	»	»	»	»
Chlore......	»	»	»	37,6

Cette composition s'accorde assez bien avec la formule suivante :

C^{40}	1530	50,4
H^{34}	193	6,3
O^{2}	200	6,8
Cl^{5}	1106	36,5

La différence qu'on remarque entre les résultats obtenus et l'analyse est due principalement à un peu d'acide chlorhydrique qui adhère au produit, dont il est très difficile de le débarrasser.

Dans la réaction que le chlore exerce sur l'essence de menthe, il lui enlève quatre équivalens d'hydrogène, ceux qui se trouvent hors du radical, sans les remplacer, et cinq équivalens dans le radical auquel il se substitue.

Ce produit se présente sous forme d'un liquide jaune intense; il est plus dense que l'eau; son odeur est particulière; sa saveur est d'abord fraîche, puis amère, irritant fortement la gorge; il est soluble à froid dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther et l'essence de térébenthine; il est un peu soluble dans l'eau et dans une dissolution de carbonate de soude; l'acide sulfurique mis en contact avec lui le colore à l'instant en rouge; enflammé, il brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert; chauffé, il se décompose, dégage d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique et laisse du charbon pour résidu.

Ce produit, sur lequel un courant de chlore même long-temps prolongé n'exerce plus aucune action, change de nature quand on vient à le placer dans un grand flacon rempli de chore sec et qu'on l'expose aux rayons directs de la lumière solaire, il perd une nouvelle quan-

tité d'hydrogène, change de couleur, devient visqueux et coule avec une difficulté extrême. Purifié par le même procédé que le produit précédent et soumis à l'analyse, il m'a fourni les données suivantes :

	I.	II.
Matière employée......	0,321	0,3485
Acide carbonique.......	0,411	0,445
Eau..................	0,112	0,122

0,17 de ce produit, décomposés par la chaux incandescente, produisent 0,384 de chlorure d'argent.

0,283 du même, décomposés par la chaux incandescente, ont donné 0,643 de chlorure d'argent.

D'où l'on tire la composition suivante pour cent parties :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.......	35,42	35,33	»	»
Hydrogène......	3,87	3,88	»	»
Chlore.........	»	»	57,7	56,0

Ces données conduisent à la formule suivante :

C^{40}...........	1530	35,4
H^{25}...........	156	3,6
Ch^{11}..........	2434	56,3
O^{2}............	200	4,6

Le produit C^{40} H^{31} Cl^{8} O^{2} a donc perdu par l'action simultanée du chlore et des rayons solaires encore six équivalens d'hydrogène, auxquels se sont substitués six équivalens de chlore.

Ce produit se distingue du précédent principalement parce qu'il est visqueux ; sa couleur est d'un jaune gris;

il est peu soluble à froid dans l'alcool; l'acide sulfurique ne le colore d'abord pas ; la coloration ne se manifeste qu'après un contact long-temps prolongé.

Je passe aux réactions qu'exercent sur le menthène l'acide nitrique et le chlore.

Action de l'acide nitrique sur le menthène.

Le menthène mis en contact avec l'acide nitrique concentré à froid ne subit aucune altération ; si on chauffe le tout avec précaution, il arrive un moment où la réaction commence avec une violence extrême et continue d'elle-même ; le menthène prend une couleur verte, d'abondantes vapeurs rutilantes se dégagent, mêlées de vapeurs d'acide carbonique. Ces vapeurs recueillies dans l'eau de chaux y ont produit un précipité abondant de carbonate de chaux. Peu à peu le menthène se change en une matière rouge, d'un aspect oléagineux, qui surnage l'acide nitrique ; par la suite de la réaction, elle se rend au fond de la cornue, puis elle disparaît et ne forme qu'un tout avec l'acide nitrique. On a continué le traitement par l'acide nitrique tant qu'il y a eu un dégagement de vapeurs rutilantes ; la réaction à la fin de l'opération se fait avec une difficulté extrême, et dix à quinze traitemens avec l'acide nitrique ne suffisent quelquefois pas pour la terminer complètement. Souvent on remarque la formation d'un corps blanc ; mais il est en quantité si minime qu'il me fut impossible de l'examiner. Le liquide obtenu fut dissous d'abord dans l'eau pour en séparer les petits flocons dont je viens de faire mention, et la solution aqueuse concentrée fut traitée

à plusieurs reprises par l'alcool pour détruire tout l'acide nitrique. Le liquide ainsi traité fut redissous dans l'eau pour en séparer un corps oléagineux qui refusait de se dissoudre et placé dans le vide. Soumis à l'analyse, il m'a donné le résultat suivant :

	I.	II.	III.
Matière employée..	0,374	0,3815	0,306
Acide carbonique..	0,582	0,597	0,485
Eau.............	0,222	0,227	»

Ces résultats exprimés en centièmes donnent :

	I.	II.	III.
Carbone......	43,05	43,2	43,8
Hydrogène.....	6,5	6,6	»
Oxigène.......	50,45	50,2	»

Ils s'accordent avec la formule que voici :

C^{20}.........	765,2	43,03
H^{18}.........	112,5	6,3
O^{9}..........	900,0	50,67

L'acide nitrique en réagissant sur le menthène lui aurait donc enlevé vingt équivalens de carbone à l'état d'acide carbonique, et dix-huit équivalens d'hydrogène qui sont remplacés par neuf équivalens d'oxigène.

Ce qui tend à prouver l'absence de l'azote, c'est que je n'ai pas pu constater la formation de l'ammoniaque en faisant bouillir ce liquide avec la potasse caustique, évaporant jusqu'à siccité et décomposant la masse sèche par la chaleur. J'ai essayé ensuite plusieurs fois de préparer cet acide ; mais je ne suis pas arrivé à me pro-

curer un produit qui m'ait présenté la composition énoncée plus haut. Les produits contenaient toujours trois à quatre pour cent plus de carbone que ne donne la formule. Il peut bien se faire que ce résultat négatif soit dû à la méthode de purification, qui me paraît défectueuse; mais, forcé d'opérer sur des quantités très petites, il m'était impossible de rien changer à ce procédé.

J'ai tenté encore la préparation et l'analyse des sels de plomb; mais les résultats que j'ai obtenus laissent trop de doutes dans mon esprit pour que j'ose les présenter. Qu'il me soit permis de dire qu'ils paraissent ne pas être trop défavorables à la formule que présente l'analyse de l'acide isolé.

Cet acide se présente sous forme d'un corps oléagineux coloré en jaune; il est soluble dans l'eau et l'alcool; il n'est pas volatil sans décomposition. Cet acide réclame une étude approfondie. En effet, je ne fais que signaler son existence, et c'est avec réserve que je présente les résultats que j'ai obtenus. J'ai opéré sur des quantités trop petites; j'aurais désiré de multiplier plus que je n'ai pu le faire mes expériences. — Si l'essence de menthe poivrée liquide présente la même composition que l'essence de menthe concrète, ce qui est très probable d'après les observations de M. Robert Kane, qui est conduit cependant, quoique le rapport numérique qu'il a trouvé soit le même, à adopter une formule différente de celle que je viens de présenter, formule du reste qui n'est déduite ni de la densité de la vapeur, ni d'aucune combinaison dans laquelle l'essence de menthe rentrerait; si l'essence liquide n'est autre chose que l'essence

concrète, il sera alors facile de se procurer le menthène en plus grande quantité, et l'étude de cet acide ne tardera pas à être reprise.

Action du chlore sur le menthène.

Quand on fait passer un courant de chlore lavé et sec dans du menthène, le chlore l'attaque d'une manière très vive ; il y a production de chaleur et un dégagement considérable d'acide chlorhydrique ; le menthène change de couleur : de blanc il passe au vert, et cette dernière couleur augmente d'intensité à mesure que l'action continue et finit par devenir jaune. Quand la formation d'acide chlorhydrique cesse, et qu'il ne se dégage plus que du chlore, on retire le liquide, on le lave à l'eau, ensuite avec une dissolution de carbonate de soude, et on l'expose à un nouveau courant de chlore. Lavé à l'eau et avec une dissolution de carbonate de soude, il est mis en contact avec quelques morceaux de chlorure de calcium fondu et placé dans le vide. Il se présente sous forme d'un liquide sirupeux, coloré en jaune ; il est plus dense que l'eau ; il se dissout à froid dans l'alcool et l'esprit de bois ; mais l'éther et l'essence de térébenthine le dissolvent plus facilement ; il brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert ; l'acide sulfurique concentré, agité avec ce liquide, produit une coloration rouge très intense.

Voici l'analyse de ce composé exécutée sur deux préparations différentes :

	I.	II.
Matière employée....	0,311	0,3665
Acide carbonique.....	0,441	0,509
Eau................	0,136	0,15

0,282 de ce produit, décomposés par la chaux incandescente, ont donné 0,653 de chlorure d'argent.

Ces résultats représentent :

	I.	II.	III.
Carbone......	39,2	38,4	»
Hydrogène....	4,8	4,5	»
Chlore.......	»	»	57,1

Ce qui conduit à la formule rationnelle :

C^{40}..........	1530	39,18
H^{26}..........	162	4,14
Ch^{10}..........	2213	56,67

Dans cette réaction, le menthène a perdu dix équivalens d'hydrogène, qui ont été remplacés par dix équivalens de chlore.

La manière de se comporter de l'acide chlorhydrique gazeux envers l'essence de menthe ne présente rien de remarquable. Si on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans la menthe concrète, celle-ci en absorbe une certaine quantité; elle devient visqueuse et prend une couleur rouge de sang par transmission, et brune noire par réflexion. Si on vient à traiter ce produit par l'eau à froid, il se sépare en acide chlorhydrique liquide, qui occupe le fond du vase, et en essence de

menthe non altérée, mais un peu colorée en rouge, qui vient surnager.

L'acide nitrique mis en contact avec l'essence de menthe à froid la colore en rouge de sang, sans qu'on puisse apercevoir une formation de gaz; mais en chauffant, la réaction à un certain degré de chaleur se manifeste, des vapeurs rutilantes et des vapeurs d'acide carbonique qui troublent l'eau de chaux se dégagent. Il résulte de cette réaction un acide particulier, qui, purifié de la même manière que l'acide provenant de l'action de l'acide nitrique sur le menthène et soumis à l'analyse, ne m'a rien offert d'assez achevé pour que je puisse en parler ici. Il forme avec la potasse un sel soluble; avec l'oxide d'argent, un sel qui s'altère à la lumière solaire avec une grande rapidité. Cet acide mérite d'être étudié; je n'ai pas pu le faire faute de matière : la quantité d'essence de menthe dont je disposais pour faire ce travail n'excédait pas trois quarts de livre, et malgré toutes les peines, je ne pus m'en procurer davantage.

J'ai essayé en dissolvant l'essence dans du sulfure de carbone, et faisant passer un courant de gaz ammoniac sec, de produire des sels analogues aux sels qui se forment en faisant intervenir l'alcool, le sulfure de carbone et l'ammoniaque; mais dans cette réaction j'ai observé seulement la formation du sel rougissant, de l'hydrosulfocyanate d'ammoniaque. Toutes mes tentatives donc de produire avec l'essence de menthe et les différens réactifs des composés analogues à ceux que nous présentent l'alcool, l'éther, etc., placés dans les mêmes circonstances, ayant échoué, l'action de l'acide sulfurique, du perchlorure de phosphore, de l'acide phosphorique, et

celle que je viens de mentionner à l'instant, m'ayant tous donné des résultats tout particuliers et nouveaux, la conclusion qu'on ne peut pas regarder l'essence de menthe cristallisée comme un alcool ordinaire se présente d'elle-même. Je serais donc porté à la placer dans un même groupe avec le camphre et l'acétone, dont elle se rapproche beaucoup.

Sur la Mannite de l'Avocatier;

PAR M. MELSENS.

Dans un article inséré dans le Journal de Chimie médicale, vol. VII, p. 467, M. Avequin, pharmacien à l'île de Saint-Domingue (Port-au-Prince), annonça que la graine d'avocat, fruit de l'avocatier, *laurus persea*, contenait, outre de l'albumine, de l'huile, etc., une quantité notable de mannite; douze livres de graine en avaient donné 4 onces 48 grains. L'analyse élémentaire de la substance obtenue, qui se présente avec tous les caractères physiques de la mannite, n'ayant pas été faite, il restait à constater qu'en effet elle possédait une composition élémentaire identique avec celle de la mannite extraite de la manne.

M. Dumas eut la complaisance de me procurer dans ce but de la graine d'avocat et de la mannite de l'avocatier provenant de M. Avequin lui-même. Voici les résultats de l'analyse faite dans son laboratoire.

I. 0gr,400 de matière ont donné 0,279 eau et 0,577 acide carbonique.

II. 0gr,300 de matière ont donné 0,206 eau et 0,431 acide carbonique.

En centièmes :

	I.	II.
Carbone	39,9	39,8
Hydrogène	7,7	7,6
Oxigène	52,4	52,6
	100,00	100,0

Ces nombres s'accordent avec ceux de M. Liebig, qui a trouvé : carbone 40,0, hydrogène 7,6, oxigène 52,4.

Pour éviter toute difficulté, j'ai cherché à extraire la mannite de la graine d'avocatier que j'avais à ma disposition.

En traitant 60 grammes de graine d'avocat, réduite en poudre grossière, par un tiers de litre d'alcool bouillant, la liqueur filtrée, qui est d'une couleur brunâtre, laisse déposer par le refroidissement de la mannite cristallisée en aiguilles, salies par de l'huile et de la matière colorante brune. Celles-ci traitées une deuxième fois par de l'alcool et du charbon animal, donnent la mannite d'un blanc parfait. Les 60 gr. m'ont donné environ 1 gr. de matière; les eaux-mères avaient été rejetées, tenant à constater la présence de la mannite et non sa quantité. Les résultats de son analyse ont encore été sensiblement les mêmes.

$0^{gr},300$ de matière ont donné 0,309 eau et 0,439 acide carbonique.

Ou en centièmes :

Carbone.......	39,6
Hydrogène.....	7,7
Oxigène.......	52,7
	100,0

Ainsi la mannite de la graine d'avocat est bien identique avec celle de la manne.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — SEPTEMBRE 1839.

Jours.	9 heures du matin.			Midi.			3 heures du soir.			9 heures du soir.			Thermomètre.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	740,79	+18,0		740,63	+19,4		740,31	+20,3		741,71	+13,8		+21,9	+14,3	Couvert.	S. O. fort.
2	742,64	+15,1		742,73	+18,2		742,25	+17,9		742,52	+13,6		+19,2	+10,5	Très nuageux.	S. O.
3	747,97	+15,2		748,98	+17,6		749,43	+15,8		751,56	+12,2		+17,6	+10,0	Couvert.	O. S. O.
4	752,43	+16,8		753,37	+19,6		754,24	+21,2		757,19	+14,0		+21,8	+11,1	Très nuageux.	O. N. O.
5	758,15	+16,6		757,99	+20,3		757,41	+20,6		757,49	+16,3		+21,5	+13,1	Couvert.	O. S. O.
6	758,26	+18,2		758,73	+19,6		758,85	+18,9		758,56	+15,9		+20,1	+14,8	Couvert.	O. S. O.
7	756,82	+17,2		755,69	+23,8		755,53	+24,1		756,78	+17,0		+25,9	+12,3	Très nuageux.	O.
8	760,33	+18,0		761,06	+20,2		761,00	+21,5		761,97	+16,4		+22,5	+14,7	Couvert.	O.
9	760,82	+19,1		759,64	+24,5		757,90	+26,3		757,25	+19,4		+27,2	+11,2	Serein.	S. S. E.
10	758,05	+24,0		758,41	+26,0		757,99	+27,8		758,65	+21,7		+29,2	+15,6	Serein.	O.
11	758,03	+21,4		757,01	+28,8		755,43	+30,0		754,42	+21,0		+31,9	+15,2	Quelques vapeurs.	S. S. E.
12	752,64	+20,1		751,42	+23,4		750,49	+21,4		750,62	+14,6		+23,7	+16,3	Eclaircies.	S.
13	751,01	+15,0		750,46	+17,8		749,16	+17,8		746,12	+11,7		+19,4	+10,0	Nuageux.	O.
14	738,50	+16,4		737,52	+18,1		736,83	+17,4		737,40	+14,7		+18,5	+10,1	Pluie par moment.	S.
15	737,93	+14,0		738,09	+15,1		740,62	+16,6		743,79	+11,7		+17,6	+10,2	Pluie par moment.	S. fort.
16	745,87	+15,2		746,03	+17,9		745,78	+16,7		746,41	+13,9		+19,2	+ 9,3	Nuageux.	S. O. fort.
17	750,36	+15,0		750,15	+18,3		749,08	+17,1		748,25	+13,8		+19,0	+12,2	Très nuageux.	S. O. fort.
18	751,12	+15,6		750,61	+17,0		750,50	+14,3		751,84	+ 9,7		+17,8	+ 9,7	Très nuageux.	S. S. O. fort.
19	749,96	+ 9,8		749,20	+16,7		748,20	+15,0		749,84	+12,9		+17,3	+ 8,3	Couvert.	S. S. O. fort.
20	750,58	+14,0		750,38	+15,1		750,26	+17,8		749,58	+14,8		+18,0	+11,1	Pluie continuelle.	S. O.
21	746,62	+15,1		746,67	+15,2		747,11	+16,4		749,65	+11,2		+17,7	+11,2	Couvert.	S. O.
22	749,93	+12,6		749,68	+15,1		748,84	+17,2		749,70	+11,2		+17,2	+ 9,0	Nuageux.	S. O.
23	751,76	+13,8		751,86	+17,4		752,32	+15,9		755,58	+12,4		+18,9	+ 8,0	Couvert.	O. S. O.
24	756,26	+15,1		755,93	+17,9		755,44	+18,6		755,38	+15,2		+19,2	+ 6,3	Très vaporeux.	O.
25	756,25	+15,4		756,11	+19,0		755,71	+19,4		755,00	+15,6		+20,5	+14,1	Couvert.	S.
26	753,56	+17,8		753,68	+16,2		753,02	+16,2		753,94	+13,6		+17,5	+12,9	Beau.	S. S. O.
27	757,31	+13,9		756,90	+16,3		755,43	+16,2		752,47	+11,3		+18,2	+ 9,8	Nuageux.	O. S. O.
28	746,56	+16,6		745,95	+16,7		745,72	+15,8		746,68	+12,0		+18,9	+ 9,0	Couvert.	S. S. E.
29	749,06	+14,0		749,70	+15,8		750,11	+16,9		751,95	+12,6		+18,0	+10,2	Nuageux.	O.
30	753,00	+11,9		752,70	+16,2		752,70	+16,6		753,94	+15,0		+17,8	+ 7,1	Nuageux.	O.
1	753,62	+17,8		753,72	+20,9		753,49	+21,4		754,37	+16,0		+22,7	+12,8	Moyenne du 1er au 10.	Pluie en centimètres
2	748,58	+15,6		748,09	+18,8		747,63	+18,4		747,83	+13,9		+20,2	+11,2	Moyenne du 11 au 20.	Cour 9,928
3	752,03	+14,6		751,92	+16,6		751,61	+16,9		752,43	+13,0		+17,4	+ 9,8	Moyenne du 21 au 30.	Terrasse . . 9,016
	751,41	+16,3		751,24	+18,8		750,91	+18,9		751,54	+14,3		+20,1	+11,2	Moyennes du mois	+ 15,7

Sur l'Acéchlorplatine, avec des Observations sur d'autres Produits de l'action de l'Acétone sur le Deutochlorure de Platine;

PAR M. WILL. CHRIST. ZEISE,
Professeur de Chimie à l'Université de Copenhague.

Par l'action du deutochlorure de platine sur l'alcool, il se forme, comme je l'ai démontré il y a déjà quelques années, une combinaison de 2 atomes de protochlorure de platine et de 1 atome d'éthérine, et l'action paraît principalement consister en ce que 4 atomes de chlore, en s'unissant à 4 atomes d'hydrogène, éliminent 2 atomes d'oxigène, qui se portent sur 1 atome d'éthérine pour produire de l'aldéhyde, tandis qu'un autre atome d'éthérine s'unit à 2 atomes de protochlorure de platine.

Il était à présumer que d'autres corps organiques se comporteraient avec le deutochlorure de platine d'une manière analogue; ceux qui paraissent principalement mériter une recherche à cet égard sont l'esprit de bois et l'esprit acétique, ou, comme on l'appelle ordinairement à présent, l'acétone. J'ai commencé par ce dernier.

Ce corps, dont la composition élémentaire est C^3H^6O, se forme, comme on le sait, quand un acétate, notamment celui de baryte ou de chaux, est soumis à la distillation sèche. Les propriétés et les réactions de l'acétone ressemblent, à quelques égards, beaucoup à celles de l'alcool. En effet, l'acétone donne, selon M. *Kane*, par

l'action de l'acide sulfurique, en proportions différentes, des produits dont la composition diffère de celle de l'acétone, en ce qu'ils contiennent les élémens de 1 atome ou de 2 atomes d'eau de moins que l'acétone ; de même que les produits de l'alcool, dans des circonstances analogues, diffèrent de celui-ci; de sorte que le corps correspondant à l'éthérine est composé de $6C + 8H$ (le mésitylène de M. *Kane*), et le corps analogue à l'éther (l'oxide de mésityle de M. *Kane*) de $6C\ 10H\ O$. Aussi l'acétone peut-elle former avec l'acide sulfurique une combinaison en partie analogue à l'acide sulfovinique et par l'action de l'acide nitrique, elle donne un autre composé qui paraît analogue à l'aldéhyde.

Mais dans quelques circonstances, l'acétone présente des phénomènes qui s'écartent de ceux de l'alcool, par exemple quand on le traite par le potassium ; car, bien qu'elle donne de la potasse, cela se fait sans dégagement de gaz, et, d'après M. *Lœwig*, elle ne produit pas un corps analogue à l'éther, mais deux autres corps, dont l'un est composé de $C H^2$. Aussi l'acétone ne paraît-elle pas, selon mes propres expériences, donner avec le sulfure de carbone et la potasse, un composé correspondant à l'acide xanthique.

Il s'agissait donc de savoir si l'acétone se comporterait avec le deutochlorure de platine d'une manière analogue à l'alcool. Nous verrons qu'elle joue un rôle en quelque sorte intermédiaire. Mais avant d'entrer dans la description des expériences relatives à ce sujet, je veux parler de la manière dont on se procure le plus facilement ce produit, qui ne se trouve pas ordinairement dans le commerce.

Observations sur la préparation de l'acétone.

Quand il s'agit de l'avoir en quantité considérable, la préparation au moyen de l'acétate de baryte ou de chaux, qui ne sont pas (du moins chez nous, en Danemarck) des produits ordinaires du commerce, est trop coûteuse; à plus forte raison en serait-il ainsi si on voulait la préparer, selon le procédé de M. *Frémy*, à l'aide du sucre et de la chaux. L'acétate de plomb directement employé ne convient pas non plus, puisqu'il donne trop d'acide non décomposé; mais un mélange de ce sel et de chaux convient très bien. Après avoir très facilement préparé, au moyen de ces deux corps, une grande quantité d'acétone, je n'hésite pas à recommander comme excellente cette manière d'opérer.

Le rapport de ces deux corps, que j'ai trouvé convenable, est 1 partie de chaux vive et 2 parties d'acétate de plomb cristallisé. Il faut que tous les deux soient bien pulvérisés et que le mélange soit bien fait. Bientôt après le mélange, la chaux commence ordinairement à s'échauffer avec violence; mais puisqu'on ne sent pas du tout de l'acétone, l'on n'en perd pas sensiblement. On peut assez bien introduire le mélange dans l'appareil avant cet échauffement, et il est à recommander de le faire, puisque la masse après cette action est si volumineuse que l'introduction est plus difficile. Je n'ai pas trouvé avantageux de chercher à éviter cette circonstance en employant la chaux éteinte; car alors il fallait employer l'acétate desséché, afin de n'avoir pas un produit trop chargé d'eau; mais la dessiccation de ce sel est plus

onéreuse que la pulvérisation de la chaux. Les flacons en fer, pour le transport du mercure, conviennent très bien à cette opération ; on peut, à l'aide d'un tel flacon, travailler sur 2 kilogrammes d'acétate à la fois. Le flacon est placé presque horizontalement dans le fourneau, de sorte pourtant que l'ouverture monte un peu en haut ; on y adapte un tuyau court un peu courbé, luté au moyen d'un mélange d'argile, de chaux et de sel, et on le fait entrer dans un tube en verre assez large et convenablement courbé vers le tuyau de fer, entouré d'un tuyau en fer-blanc, dans lequel est soutenu un courant d'eau ascendant, et on adapte un récipient entouré de glace. La chaleur est augmentée lentement, et seulement vers la fin de l'opération elle est forcée jusqu'au rouge. Le produit brut est un mélange de l'acétone, de l'eau et (mais en quantité assez petite) de deux corps huileux, moins volatils que l'acétone, et dont l'un est probablement la dumasine de M. *Kane*.

De ce produit, on obtient l'acétone pure, en y dissolvant du chlorure de calcium, distillant les dissolutions à l'aide du bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne distille pas davantage, quoique l'eau du bain soit en ébullition, traitant de nouveau le liquide distillé par du chlorure de calcium, et tirant à peu près les trois quarts, lesquels constituent alors ordinairement l'acétone à l'état de pureté. En ajoutant de l'eau au résidu, on sépare le corps huileux de l'acétone, qui se dissout dans l'eau, de laquelle on la sépare au moyen du chlorure de calcium (1).

---

(1) Dans cette rectification et dans des distillations semblables pour la séparation des corps d'une volatilité différente, je me sers

De 4 kilogrammes d'acétate de plomb cristallisé, j'obtiens de cette manière 300 à 340 grammes d'acétone parfaitement pure.

PREMIÈRE PARTIE.

De l'action du deutochlorure de platine sur l'acétone en général.

Le deutochlorure de platine pur et bien séché se dissout abondamment et facilement dans l'acétone, avec dégagement sensible de chaleur; la dissolution, d'abord d'un rouge brun, devient bientôt d'un brun noir d'une telle intensité, qu'elle paraît, même quand on a employé 12 parties d'acétone pour 1 partie de deutochlorure, tout-à-fait opaque.

Dans la supposition qu'il fallait pour déterminer l'action entre l'acétone et le deutochlorure, comme pour l'alcool, une température élevée (ce que plus tard je trouvai erroné), je soumis la dissolution de 1 partie de deutochlorure de platine dans 10 parties d'acétone à la distillation jusqu'à la consistance sirupeuse. La liqueur distillée, qui était riche en acide hydrochlorique, fut

---

avec avantage d'un matras à long col, à l'ouverture duquel j'adapte un tube de verre coudé à angle aigu; la branche qui traverse le bouchon est renflée en boule. Le redroidissement des vapeurs dans la partie renflée contribue efficacement à condenser le corps le moins volatil et à le ramener dans le matras. Pour quelques cas, il serait utile d'entourer cette partie d'un manteau contenant un corps convenablement refroidissant.

encore une fois distillée avec le résidu au même point; il ne se dégagea pas du gaz.

J'ai fait aussi usage du même procédé, que j'avais employé en traitant l'alcool avec le deutochlorure de platine, en lavant le résidu avec de l'eau, présumant qu'il serait, comme celui qu'on obtient dans la préparation du chlorure de platine combustible, au moins en grande partie soluble dans ce liquide; mais il s'y comportait autrement, en ce que la plus grande partie restait insoluble comme une masse de la consistance du goudron, d'un brun noir, tandis qu'une petite quantité seulement se dissolvait avec une couleur rouge-brune. Cette dissolution filtrée, d'abord claire, était au bout de dix à douze minutes troublée par une substance jaune en poudre cristallisée, qui se déposait bientôt. Quelques expériences préliminaires avec ce corps m'apprirent que c'était une combinaison organique particulière de platine, composée, comme nous verrons plus bas, à l'état de pureté, de 1 atome de platine, 2 atomes de chlore, 6 atomes de carbone, 10 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxigène. La substance, de consistance de goudron, lavée avec de l'eau tant que celle-ci se colorait, avait la consistance de poix à la température ordinaire; mais un peu au-dessus, elle était molle, et tellement visqueuse que l'on en pouvait former des fils très longs; mais à une température plus basse, elle était cassante et friable, et d'un éclat gras dans la cassure. Ce corps se montrait bientôt comme un composé de platine très riche en carbone; mais des traitemens successifs par l'alcool plus ou moins fort, l'éther et l'acétone, firent voir que c'était un mélange de différentes combinaisons.

La liqueur distillée de la dissolution du deutochlorure de platine renfermait, outre l'acide hydrochlorique, un corps d'une odeur éthérée.

Je désigne le corps jaune cristallin par le nom d'*acéchlorplatine*, dénomination formée, selon l'usage des chimistes d'aujourd'hui, d'après les syllabes initiales des noms des corps desquels il tire sa naissance (1); et j'appelle le corps brun, d'aspect résineux, mais seulement pour le pouvoir ici nommer brièvement, la *résine de platine*.

En répétant plusieurs fois l'expérience comme on vient de dire, mais avec des dissolutions faites par l'acétone en proportions différentes, j'obtenais toujours les mêmes phénomènes; mais la quantité du corps jaune, qui bientôt m'intéressa particulièrement, variait, et toujours elle n'était qu'assez petite (rarement elle surpassait 5 pour 100 du chlorure employé). Je l'obtenais quelquefois aussi tirant fortement sur le brun, et presque sous l'aspect cristallin.

Il était à l'état sec, à quelques grains noirs près, soluble dans l'acétone, un peu plus abondamment à une température élevée qu'à la température ordinaire. La dissolution pouvait être évaporée à siccité sans le moindre signe d'altération, et de la liqueur évaporée à un certain point il cristallisait du sel en aiguilles déliées

(1) Vu sa composition, on peut l'appeler du protochlorure d'oxide méithylique ou métacétonique; mais comme aucun de ces noms pour le membre organique du composé n'est encore généralement adopté, et que dans peu de temps peut-être on aura une autre théorie de sa constitution chimique, je préfère ici, comme en général dans des cas semblables, un nom à cet égard insignifiant.



bien prononcées ; avec une couleur jaune très pure. La partie qui s'était colorée en brun fournissait une eau mère de même couleur ; mais en lavant les cristaux qui s'y étaient formés, avec de petites portions d'acétone, on les obtenait facilement avec la couleur jaune.

La liqueur aqueuse, obtenue par le traitement du résidu sirupeux avec de l'eau, continuait à déposer de l'acéchlorplatine pendant plusieurs jours ; mais en séparant par la filtration ce qui s'était déposé pendant les quatre premières heures, et ensuite pendant les douze heures suivantes, on s'aperçut facilement que la production du corps brun augmentait de plus en plus, et qu'on ne pouvait en tirer le sel pur qu'en quantité assez petite. Le dépôt se produit indifféremment dans des vases clos ou ouverts.

Lorsqu'on évapore dans le vide à côté de l'acide sulfurique la liqueur qui a donné le dépôt d'acéchlorplatine, on obtient une masse sirupeuse d'un brun foncé, très chargée d'acide hydrochlorique. En broyant celle-ci avec de l'eau, on obtient une nouvelle quantité de résine de platine et une liqueur qui dépose encore une portion de l'acéchlorplatine, mais coloré en brun clair. Souvent on ne réussit pas bien en le voulant purifier à l'aide de l'acétone seul, qui n'agit que faiblement sur ce corps ; mais on peut le faire au moyen du liquide acide, qui est distillé de la dissolution du deutochlorure de platine dans l'acétone. Celui-ci dissout facilement le dépôt brun ; et en ajoutant ensuite de l'eau à cette dissolution, il se sépare une portion de résine, et alors ordinairement la liqueur filtrée et laissée à elle-même, donne un dépôt jaune d'acéchlorplatine presque

pur. Ce procédé, avec le liquide obtenu par la distillation, peut aussi être appliqué avec avantage à la purification de la masse jaune-brunâtre, qui reste quelquefois sur le filtre avec plus ou moins de résine de platine. L'action particulière du liquide distillé comme dissolvant, doit probablement être attribuée à l'acide qu'il contient, et qui agit plus fortement que l'acétone seule sur quelques parties de la résine de platine mêlées à l'acéchlorplatine.

Procédé meilleur pour la préparation de l'acéchlorplatine.

Comme on le voit, la préparation de l'acéchlorplatine de la manière indiquée est assez difficile quand on en désire une quantité suffisante pour des recherches approfondies; aussi aurais-je sans doute été forcé à beaucoup restreindre mes recherches sur ce corps, si je n'avais pas trouvé une méthode qui le donnait en même temps plus abondamment et plus facilement. J'ajoute, que cette préparation, à l'aide de l'eau, peut laisser douter que l'acéchlorplatine soit un produit immédiat de l'acétone sur le deutochlorure de platine, et faire croire qu'elle pourrait bien être un produit secondaire provenant de l'action de l'eau sur une substance primitive quelconque. Cependant, j'ai cru devoir rapporter le procédé indiqué avec le détail qu'on a vu, pour compléter l'histoire des phénomènes et des réactions relatives à cette production.

Mais le deutochlorure de platine et l'acétone donnent l'acéchlorplatine sans l'intermédiaire de l'eau, et on peut les préparer sans le secours de la chaleur, quand on

observe de broyer le chlorure seulement avec une quantité d'acétone suffisante pour former une bouillie assez épaisse, et d'abandonner celle-ci au repos en vase clos pendant 30 à 48 heures. Il se manifeste dans la masse pendant l'acte de la dissolution une chaleur très sensible, et il se développe un corps qui irrite fortement les yeux; aussi sent-on bientôt très fortement de l'acide hydrochlorique. La masse brun-noir, d'abord fluide, se prend dans le cours de 24 heures en grande partie en une masse cristallisée.

Lorsque cette masse, après qu'on a fait écouler ce qui est encore fluide, est lavée sur un filtre avec de l'acétone par petites portions, elle devient enfin d'une couleur jaune. Dans la liqueur mère, il est une portion d'acéchlorplatine qui ne peut pas cristalliser immédiatement. Pour l'obtenir, il faut distiller jusqu'à siccité ce liquide avec la liqueur qu'ont fournie les lavages, et ensuite traiter la masse presque noire, ainsi obtenue, par de l'acétone en petites portions, principalement sur le filtre; il restera alors une nouvelle quantité d'acéchlorplatine. Ordinairement, la liqueur obtenue par ce lavage donne encore même plusieurs fois par la distillation jusqu'à siccité, et un lavage bien exécuté, de nouvelles portions d'acéchlorplatine. Mais enfin on obtient par le lavage avec l'acétone, exempte d'acide hydrochlorique, un résidu noir, insoluble même dans l'acétone bouillante.

Principalement à cause de cette substance dont il y a toujours plus ou moins dans la matière jaune, débarrassée des parties de la résine de platine, facilement solubles dans l'acétone, il est nécessaire de la purifier par la

dissolution dans l'acétone bouillante, la filtration et la cristallisation. Si l'on veut faire cristalliser le tout par le refroidissement, on peut employer la liqueur décantée pour de nouvelles dissolutions. Mais comme la différence de la solubilité à chaud et à froid n'est pas grande, il vaut ordinairement mieux de distiller la solution presque à siccité, et ensuite purifier le résidu cristallisé par des lavages convenables avec l'acétone. Par ce procédé, on obtient 20 à 25 pour cent de l'acéchlorplatine du deutochlorure employé.

Des propriétés de l'acéchlorplatine.

L'acéchlorplatine est à l'état bien sec, sans odeur, d'une saveur métallique astringente; il brûle par l'approche d'un corps en combustion, avec une flamme verdâtre, en laissant du platine métallique. Chauffé dans un vase de verre dans un bain d'huile, il supporte une température de 195°, sans donner à l'odeur ou à la vue des signes d'altération; mais à la température de 200° (ou peut-être plus exactement 203°), il commence à noircir et à donner une odeur acide et piquante. A 225°, dans une expérience, le tout fut converti, avec dégagement des vapeurs acides et encore d'une odeur particulière, en une masse noire. Après une chaleur successivement augmentée jusqu'à 300°, il ne parut plus donner d'odeur; en l'échauffant ensuite à l'air jusqu'au rouge, il ne donnait qu'un peu d'odeur acide. Le résidu avant le contact de l'air est uniformément noir, et ne présente pas même à la longue des particules métalliques. Du reste, il faut observer pour ce corps qu'il

n'entre pas en fusion avant la destruction, et ne présente pas de boursoufflement.

L'acéchlorplatine ne se dissout qu'en très petite quantité dans l'eau. La dissolution d'abord jaune devient dans le cours de quelques heures brune; aussi le sel non dissout recouvert d'eau prend une couleur brune. Si on l'échauffe avec l'eau, il devient d'abord profondément brun, ensuite noir, en donnant des produits dont je ferai mention plus tard. L'éther ne dissout que peu de l'acéchlorplatine, l'alcool un peu plus, surtout quand il est chaud, et le sel en cristallise sans altération. L'acétone en dissout beaucoup plus; la dissolution est jaune. Cependant, une partie d'acétone n'en dissout probablement pas au-delà d'un trentième à la température ordinaire, et tout au plus un vingtième quand elle est employée bouillante. La solution ne rougit le papier de tournesol qu'à l'aide de l'eau. L'acide hydrochlorique, même le plus concentré, n'agit sur lui qu'à l'aide de la chaleur. La dissolution acide peut être bouillie sans éprouver d'altération. Une dissolution de potasse dissout l'acéchlorplatine entièrement, mais avec une couleur brune. Echauffé avec elle, ou avec de la baryte ou de la chaux par la voie sèche, ou avec de l'ammoniaque, il subit des changemens dont je parlerai plus tard. Si on abandonne l'acéchlorplatine, dissout dans l'acétone, avec des rognures de cuivre, celles-ci sont dans le cours de 4 à 6 heures converties en poudre noire, par une addition d'un peu d'acide hydrochlorique. Ce phénomène se manifeste à l'instant même, et il se dégage un peu de gaz. Le mercure agit d'une manière analogue, mais il s'y produit d'abord un amalgame; ensuite, il se

sépare de celui-ci une poudre noire. Le phosphore agit sur une dissolution d'acéchlorplatine dans l'acétone d'une manière tout-à-fait particulière. En effet, il donne lieu à la production d'un corps noir insoluble, contenant du platine, du carbone et du phosphore. Le soufre donne un composé analogue, mais soluble. Je me propose d'en faire le sujet de recherches particulières.

Si on ajoute à une dissolution d'acéchlorplatine dans l'acétone un mélange d'acétone et de nitrate d'argent (lequel mélange n'est que très peu opaque), ou si on ajoute ce mélange à la dissolution, on aura à l'instant même un précipité abondant d'un jaune pur; mais dans le cours de deux à trois minutes, le tout est devenu noir, et le mélange reste, au moins pendant long-temps, tout-à-fait troublé. L'acide nitrique ne produit pas de changement sensible dans la dissolution d'acéchlorplatine. Aussi les phénomènes sont-ils essentiellement les mêmes lorsqu'on ajoute la dissolution d'acéchlorplatine à un mélange laiteux d'acétone et d'une dissolution aqueuse de sulfate d'argent.

Une dissolution aqueuse de chlorure de potassium ou de sodium dissout l'acéchlorplatine beaucoup plus abondamment que l'eau seule, en donnant une liqueur jaune, et ces dissolutions n'éprouvent pas de changement sensible par l'ébullition; ce qui paraît indiquer la formation d'une combinaison double; mais celle-ci, si réellement elle a lieu, est beaucoup moins stable que celle qui résulte de l'action de ces chlorures sur le chlorure de platine combustible (par l'alcool), et elles en diffèrent probablement encore à d'autres égards : c'est ce que je n'ai pu encore éclaircir complètement.

De l'analyse de l'acéchlorplatine.

L'acéchlorplatine bien desséché à l'air ne perd pas de poids à la température de 180°, ou par l'exposition dans le vide à côté de l'acide sulfurique. Il doit donc être considéré comme anhydre, du moins sans eau de cristallisation.

a) 1,3807 grammes d'acéchlorplatine desséché dans le vide avec de l'acide sulfurique, furent mêlés avec une grande quantité de carbonate de soude anhydre, et le mélange, couvert dans un creuset de platine d'une couche de carbonate, fut chauffé convenablement. Après cela, la masse fut traitée par de l'eau et sursaturée par l'acide nitrique. Le résidu, convenablement lavé, séché et brûlé à l'air, donnait 0,735 grammes de platine. La dissolution, précipitée par le nitrate d'argent, donnait 1,069 grammes de chlorure fondu; cela a fait pour 100 parties d'acéchlorplatine :

Platine.........	53,2338
Chlore..........	19,1010

b) 1,0645 grammes d'acéchlorplatine bien séché, furent complètement brûlés dans un creuset de platine. Le platine pur restant pesait 0,5705 grammes; ce qui donne pour 100 parties d'acéchlorplatine :

Platine........	53,594

c) 1,689 grammes d'acéchlorplatine également bien séché, comme dans tous les cas, fournirent par le même

procédé 0,911 grammes de platine; de sorte que nous avons pour 100 parties d'acéchlorplatine :

Platine........ 53,937

Le carbone et l'hydrogène furent ici dosés par la combustion, non seulement au moyen d'oxide de cuivre, mais aussi par le chrômate de plomb, avec une addition d'oxide de cuivre. Dans ces derniers temps, on a recommandé ce sel, surtout pour les corps riches en carbone, parce que la combustion se fait par ce moyen plus complètement, à cause de l'oxigène qu'on peut développer vers la fin de l'opération par une chaleur suffisante, et pour des analyses exactes des substances organiques, renfermant du chlore, on l'a même regardé comme indispensable, puisqu'en employant de l'oxide de cuivre seul, on ne peut pas, dit-on, empêcher la volatilisation de chlorure de cuivre, circonstance qui rend le dosage de l'eau inexact.

Quoique je me sois convaincu dans plusieurs cas qu'on peut bien éviter cet inconvénient de l'analyse, en s'y prenant de sorte que la couche antérieure d'oxide de cuivre seule soit plus grande qu'à l'ordinaire, et que les deux premiers pouces de cette couche ne soient pas chauffés jusqu'au rouge, je regarde pourtant moi-même le chrômate de plomb comme utile dans cette espèce d'analyse, et c'est pourquoi j'en ai aussi fait usage, comme je l'ai indiqué dans ces recherches.

L'acide carbonique fut absorbé par une dissolution de potasse, et la partie restante après la combustion, fut chassée à l'ordinaire par un courant d'air. Le tube à combustion fut effilé, et la partie effilée fut convenable-

ment courbée pour bien recueillir l'eau formée. Je ne faisais pas usage de bouchon de liége. La dessication du tube chargé fut exécutée à l'aide d'un bain-marie et d'une pompe pneumatique à la manière ordinaire.

d) 1,334 gr. d'acéchlorplatine donnaient 0,947 gr. d'acide carbonique et 0,3425 gr. d'eau ; ce qui fait pour 100 parties du sel :

Carbone..........	19,6200
Hydrogène........	2,8553

e) 1,248 gr. d'acéchlorplatine fournirent 0,8625 gr. d'acide carbonique et 0,3305 gr. d'eau ; ce qui fait pour 100 parties du sel :

Carbone...........	19,2210
Hydrogène........	2,9408

Nous avons donc par ces expériences, comme quantités moyennes :

Platine...........	53,5883
Chlore	19,1010
Carbone...........	19,4260
Hydrogène........	2,8980

et par conséquent,

Oxigène..........	4,9867

Maintenant,

$$\frac{53,5883}{1233,260} = 0,04345 \qquad 1$$

$$\frac{19,1010}{221,325} = 0,086299 \qquad 2$$

$\frac{19,426}{76,437} = 0,25415$ 6

$\frac{2,898}{6,2398} = 2,46444$ 10

$\frac{4,9867}{100} = 0,049867$ 1

De sorte que la composition élémentaire de l'accéhlor-platine est :

1 at.	platine	1233,260
2	chlore.	442,650
6	carbone	458,622
10	hydrogène	62,398
1	oxigène	100,000

Le calcul donne, d'après ces données, pour 100 parties d'acéchlorplatine :

Pt.	53,6920
Cl.	19,2710
C	19,6660
H	2,7166
O	4,3537

Ce qui, comme on le voit, s'accorde très bien avec les résultats de l'expérience.

Si nous admettons donc qu'il appartient à l'atome de l'acétone 6C 12H 2O, la matière hydroxicarbonique, combinée au protochlorure de platine, ne diffère que par une quantité d'hydrogène et d'oxigène suffisante pour former un atome d'eau. Selon M. Kane, il se forme une telle combinaison par l'action de l'acide sulfurique

sur l'acétone, et on peut l'avoir isolée; elle est à l'acétone ce qu'est l'éther à l'alcool. Regardant donc l'acétone comme l'hydrate de cet éther acétonique, ou, comme l'appelle M. Kane, d'oxide mésitylique, par conséquent comme $C^6 H^{10} O + H^2 O$, on peut s'expliquer en quelque sorte l'action entre l'acétone et le deutochlorure de platine, en admettant que les deux atomes du chlore qui se dégagent de l'atome du deutochlorure, se combinent avec deux atomes d'hydrogène de l'atome d'acétone, laquelle serait changée en un corps composé 6C 10H 2O, tandis que l'acide hydrochlorique ainsi formé, décompose par une action katalytique, un autre atome d'acétone en eau et oxide mésitylique, qui, alors, s'unit au protochlorure de platine, pour former notre composé nouveau de $Pt\,Cl^2 + C^6 H^{10}.O$.

De même donc que cette combinaison de platine diffère par sa composition du chlorure de platine combustible (résultant de l'action de l'alcool sur le deutochlorure de platine), en ce que le protochlorure y est combiné dans celui-là avec un corps organique renfermant de l'oxigène, tandis que dans le protochlorure combustible, le corps inorganique est uni à un corps composé seulement de carbone et d'hydrogène; de même il ne se formerait pas de l'aldéhyde acétonique par la production de l'acéchlorplatine, bien qu'il se forme toujours de l'aldéhyde proprement dit par la production du protochlorure combustible; car l'aldéhyde qui dérive de l'acétone, est, selon M. Kane, $C^6 H^8 O^2$. Mais l'existence d'un composé de $C^6 H^{10} O^2$ n'est pas encore constatée; et de même que toutes les réactions de l'alcool peuvent aussi bien être expliquées

en le regardant comme un bihydrate du carbure d'hydrogène $C^4 H^8$; de même il serait permis peut-être de prendre l'acétone pour un bihydrate du carbure d'hydrogène $C^6 H^8$, ou plutôt peut-être pour un hydrate de $C^3 H^4$; et ici, cette dernière hypothèse paraît même mériter la préférence. En effet, d'après l'expérience de M. Kane, il existe un tel carbure d'hydrogène (le mésithylène), qui se produit par l'action de l'acide sulfurique sur l'acétone. Et admettant donc que l'acétone soit $C^3 H^4 H^2 O$, on peut considérer l'acéchlorplatine comme $Pt Cl^2 + C^3 H^4 + C^3 H^4 + H^2 O$; et la théorie de sa production consiste en ce que deux atomes de chlore en formant avec deux atomes d'hydrogène, tirés d'un atome d'acétone, de l'acide hydrochlorique, déterminent une oxidation de laquelle résulte l'aldéhyde acétonique; tandis que l'acide hydrochlorique, formé par une action katalytique, décompose un atome d'acétone en eau et en mésithylène; lequel, avec un atome de protochlorure de platine, forme l'acéchlorplatine. De sorte que l'action peut être représentée par l'équation : $(Pt Cl^4 + 3 (C^3 H^4 + H^2 O) = Cl^2 H^2 + C^3 H^4 O + [(Pt Cl^2 + C^4 H^4) + (C^3 H^4 + H^2 O)] + H^2 O$. A quoi pourtant vient s'ajouter le corps que donne l'acide hydrochlorique libre, en agissant chimiquement sur une portion de l'acétone (1). Il faut encore considérer, à l'égard de la composition du protochlorure de platine combus-

---

(1) La première théorie en donnant l'équation $Pt Cl^4 + C^6 H^{12} O^2 + C^6 H^{12} O^2 = Pt Cl^2 + C^6 H^{10} O^2 + Cl^2 H^2 + C^6 H^{10} O + H^2 O$, suppose la formation d'un corps dont on n'a pas encore prouvé l'existence.

tible par l'alcool, qu'en y admettant de l'éthérine, un atome de celui-ci est uni à deux atomes du protochlorure de platine; de sorte que ce composé se range à côté de l'acide sulfovinique et des combinaisons semblables; tandis qu'un atome d'acéchlorplatine, en y supposant du mésithylène, ne contient qu'un atome de protochlorure pour un atome de celui-ci; mais au lieu du second atome de protochlorure, il renferme un atome d'eau. Il serait possible que le peu d'affinité de l'acéchlorplatine pour les chlorures des métaux alcaligènes avec lesquels le protochlorure combustible se combine fortement, tienne à cette différence de composition.

Au reste, par l'action réciproque de l'acétone et du deutochlorure de platine, il se produit, à ce qu'il paraît, un grand nombre de substances différentes; mais probablement quelques unes de celles-ci sont des produits secondaires, résultant en partie de l'action de l'acide hydrochlorique sur l'acétone, et en outre peut-être sur quelques produits de l'action primitive. J'espère tirer des renseignemens ultérieurs sur ce sujet, des recherches sur le liquide distillé provenant de l'action de l'acétone sur le deutochlorure de platine et sur la résine de platine. Je rapporterai à la fin de ce mémoire quelques uns des résultats auxquels je suis arrivé; mais avant je dois faire mention des changemens que présente l'acéchlorplatine en le traitant par la distillation sèche.

Du carbure de platine.

Exposé dans une cornue munie d'un récipient, portant un tube recourbé, l'acéchlorplatine commence,

comme je l'ai déjà dit, à être détruit à la température de 200° du bain employé à l'expérience. Dans un essai là-dessus, il commença à 215° à donner un peu de gaz ; à 240°, le dégagement de gaz était assez vif, et il distilla un liquide brun. Cela continua par une augmentation graduelle de la chaleur jusqu'à la température de 275° ; de temps en temps il se manifestait un peu d'un liquide incolore ; à 300°, la production du gaz et du liquide était très abondante. Enfin, le dégagement du gaz et la production du liquide furent presque nuls à cette température du bain d'huile. Après cela, la cornue fut chauffée jusqu'au rouge dans un bain de sable. Cela occasionna de nouveau un dégagement très fort de gaz ; de sorte que la quantité de gaz produite à cette température fut plus grande que la totalité du gaz obtenu auparavant ; mais la quantité du liquide à cette époque de l'expérience fut beaucoup moindre. Enfin, lorsque la masse, poussée au rouge vif, ne donna plus de liquide ou de gaz, on arrêta l'opération. Le résidu fut refroidi à l'abri du contact de l'air.

Le liquide distillé, tellement riche en acide hydrochlorique qu'il fumait à l'air, donnait avec l'eau une liqueur huileuse surnageante. Il avait une odeur résineuse, mais en même temps éthérée. Le volume du liquide, traité par l'eau, était considérablement diminué.

Le gaz était un mélange de beaucoup d'acide hydrochlorique et d'un gaz inflammable, qui probablement était du protocarbure d'hydrogène ; il y avait en outre des traces d'acide carbonique. Le résidu était noir, dans un état un peu aggloméré et exempt de traces de parti-

cules métalliques. La lenteur avec laquelle il brûlait indiquait qu'il était chimiquement composé de platine et de carbone. C'est un véritable carbure de platine pur, un composé dont on a, si je ne me trompe, vainement tenté la production ailleurs.

Le poids de l'acéchlorplatine qui avait été soumis à la distillation était 1gr,689; le poids du résidu noir était 1gr,0205, et le poids du platine obtenu par la calcination de ce résidu était 0gr,907; 1,0205 — 0,907 = 0gr,1135 est donc le poids de la partie volatilisée par la combustion. Si cette partie n'est que du carbone, nous avons pour cent parties de carbure de platine :

Platine........	88,878
Carbone.......	11,122

Maintenant,

$$\frac{88,87}{1233,260} = 0,07206\,; \quad \frac{11,122}{76,437} = 0,14550\,;$$

$$\text{et enfin } \frac{0,14550}{0,07268} = 2,001.$$

Le résidu noir obtenu de la manière indiquée est donc $Pt\,C^2$, ou un composé de 1 atome de platine et de 2 atomes de carbone.

Je répétai l'expérience avec tout le soin possible. Dans une petite cornue je pesai 3gr,161 d'acéchlorplatine. La cornue, jointe à un récipient muni d'un tube courbé, fut chauffée graduellement jusqu'au rouge, et la température fut soutenue tant qu'il se dégageait du gaz. L'ouverture et le col de la cornue furent soigneusement unis; et après avoir chauffé convenablement toutes les parties de

la cornue, je donnai lieu à un courant d'air en l'aspirant au moyen d'un tube. Le résidu noir ainsi obtenu pesait 1gr,919. Cela fait pour 100 parties d'acéchlorplatine :

Carbure de platine.... 60,708

La première expérience donne 60,0170; la moyenne en est 60,362. Dans l'hypothèse que la composition est $Pt\ C^2$, 100 parties d'acéchlorplatine auraient donné 60,347 parties de carbure. Or, 100 parties d'acéchlorplatine, et par conséquent 60,362 parties de carbure de platine contiennent 53,692 parties de platine; nous avons pour 100 parties de carbure de platine :

Platine........	88,959
Carbone........	11,041

Le calcul donne 88,971 de platine et 11,029 de carbone. Pour être sûr que le résidu était exempt de chlore, j'en brûlais fortement une portion, exactement mêlée avec de la chaux pure et couverte d'une couche de celle-ci; je traitais la masse par l'acide nitrique étendu, et je versais dans la dissolution du nitrate d'argent : il ne se manifestait même dans le cours de plusieurs heures qu'une opacité de la liqueur tout-à-fait insignifiante.

D'après la théorie exposée sur la composition de l'acéchlorplatine, qui le représente par $[(Pl\ Cl^2 + C^3\ H^4) + (C^3\ H^4 + H^2\ O)]$, on peut concevoir que dans la distillation sèche 2 atomes de chlore s'unissent à 2 atomes d'hydrogène du membre antérieur, tandis que 2 atomes de carbone se combinent avec le platine, et que le troisième atome de carbone de ce membre se combine avec les deux atomes de l'hydrogène restant, en formant de l'hydro-

gène carboné qui, agissant sur un atome d'eau du membre postérieur, donne du protocarbure d'hydrogène et de l'acide carbonique; tandis que l'acide hydrochlorique qui se développe agit sur le mésithylène restant.

L'eau régale agit sur le carbure de platine. $1^{gr},2425$ de carbure de platine furent digérés à la température de l'ébullition avec l'eau régale très forte jusqu'à ce qu'elle cessât d'agir; après quoi la masse restante fut soigneusement lavée par décantation jusqu'à ce qu'elle ne réagît plus sur le papier de tournesol. Cependant, par l'évaporation, la masse devenait de nouveau acide; mais, lavée une seconde fois à l'eau bouillante, elle resta neutre. Le résidu, convenablement desséché, pesait $0^{gr},1535$; il était tout-à-fait noir. Par la combustion dans un creuset de platine, il donnait 0,008 de platine. 1,2426 de carbure de platine avait donc donné 0,1527 de carbone; ce qui fait pour 100 parties,

Carbone........ 12,29

Vraisemblablement il y a eu un petit reste de chlorure de platine.

On obtient aussi du carbure de platine en faisant rougir l'acéchlorplatine mêlé avec l'hydrate de chaux. Le liquide distillé dans cette opération paraît contenir de l'acétone ainsi qu'un autre corps. La masse, chauffée de plus en plus, après avoir cessé de donner du liquide, continua pendant long-temps à donner du gaz; phénomène qui s'accorde également bien avec la constitution admise pour le sel.

De l'acéplatinoxidule.

En décomposant l'acéchlorplatine au moyen de l'eau bouillante il se change en un corps noir, pulvérulent, qui paraît analogue à la substance qu'on obtient en traitant directement le protochlorure de platine par l'alcool, et qui se produit, dans différentes circonstances, au moyen du protochlorure combustible de platine. Ce corps, que j'ai nommé, dans mon mémoire, « *De chlorido platino et alcoole se invicem permutantibus*, 2me f., anno 1830, *sedimentum platinicum nigrum*, » est peut-être essentiellement de l'oxidule de platine uni avec de l'éthérine ; mais puisqu'on l'obtient là toujours mêlé avec plus ou moins de platine métallique, il n'a pas été possible de rien déterminer à cet égard par une analyse. Le corps noir, au contraire, obtenu de la manière indiquée pour l'acéchlorplatine, ne présente ordinairement pas de traces de métal à l'état de liberté. Je le désigne, au moins provisoirement, par le nom d'*acéplatinoxidule.*

De même que le résidu dont j'ai parlé, il donne, quand on l'expose à la chaleur, en s'enflammant, une petite explosion; et cela arrive même quand, après l'avoir séché dans le vide à côté de l'acide sulfurique, on fait trop vite entrer l'air dans le récipient. Mais d'une manière convenable à l'air en contact avec l'alcool (par exemple, en le plaçant sur du papier humecté de ce liquide), il s'enflamme également avec décrépitation ; sur l'éther ou sur l'acétone, il n'exerce pas cette action. L'acétone ne l'attaque pas tout de suite ; mais en contact avec

lui pendant vingt-quatre heures, il en dissout un peu avec une couleur brune. L'acide hydrochlorique en dissout un peu par un contact prolongé. L'acide nitrique ne l'attaque pas fortement. En le chauffant long-temps avec de l'eau régale, il reste un corps jaune, tandis qu'une partie se dissout avec la même couleur.

Les phénomènes qui accompagnent la production de ce corps peuvent être connus par l'expérience suivante, dans laquelle j'ai cherché aussi à déterminer le rapport entre la quantité de ce produit et du sel qui l'avait donné :

3^{gr},8415 d'acéchlorplatine ont été broyés avec de l'eau, mis dans un matras à long col, avec une quantité d'eau assez considérable pour qu'il y eût à peu près 40 parties d'eau pour 1 partie de sel. Un peu s'est dissout avec une couleur jaune; mais au bout d'une demi-heure la dissolution commença à brunir. Le lendemain, elle était devenue fortement brune, et même une partie du sel non dissoute s'était colorée en brun. Alors on chauffa le matras dans une dissolution de chlorure de calcium; le matras fut muni d'un tube distillatoire (de la forme ci-dessus indiquée), qui communiquait avec un récipient, portant un tube recourbé. Vers le point d'ébullition de la liqueur, presque toute la masse était devenue brune. Dans le cours de l'ébullition, la partie non dissoute prit la couleur brune noire. Il ne se présenta guère d'écume, et je ne pouvais pas observer un dégagement de gaz. Pendant quelque temps, l'eau surnageante conservait une teinte brune, mais par l'ébullition soutenue pendant quelque temps, en restituant l'eau évaporée, et une fois l'évaporation poussée jusqu'à siccité, le liquide était devenu tout-à-fait limpide et incolore. La masse qui s'était

attachée au verre fut détachée et broyée de nouveau avec de l'eau; après quoi l'ébullition fut encore continuée pendant quelque temps. Le liquide restant, au bout de l'opération, donnait par la dessiccation une très petite quantité d'une masse noire, qui fut ajoutée au reste.

Le liquide distillé était acide, d'une odeur rappelant celle de l'acétone, mais néanmoins particulière. La première portion devenait avec le temps un peu laiteuse; mais la quantité n'étant pas suffisante pour des recherches approfondies, je la négligeai. Le résidu noir était pulvérulent. Il fut soigneusement lavé avec de l'eau bouillante sur un filtre pesé. Séché convenablement dans le vide à côté de l'acide sulfurique, il pesait 2,23; ce qui fait pour 100 parties d'acéchlorplatine 58,05 d'acéplatinoxidule.

Dans une autre expérience comme celle-ci, à l'exception que le résidu fut complètement lavé et pesé dans le matras même dans lequel le sel employé avait été pesé et traité par l'eau, 0,9905 d'acéchlorplatine donnaient 0,581 d'acéplatinoxidule; ce qui fait pour 100 parties du sel :

Acéplatinoxidule.... 58,658

La moyenne est 58,354; et comme 100 parties d'acéchlorplatine renferment 53,692 parties de platine, nous avons pour 100 parties d'acéplatinoxidule :

Platine......... 92,01

Je pense d'ailleurs bientôt faire une analyse complète de ce corps intéressant, et j'espère en pouvoir facilement avoir l'occasion, puisque c'est sans doute la même substance qui se produit en abondance quand la liqueur

aqueuse, obtenue par le traitement du produit brut de l'action de l'acétone sur le deutochlorure de platine par l'eau, est soumise à une température élevée.

En effet, lorsqu'on chauffe lentement ce liquide brunâtre dans un appareil distillatoire après qu'il a cessé de donner par le repos de l'acéchlorplatine, il se manifeste une effervescence assez vive, avec beaucoup d'écume, et il distille une liqueur acide qui renferme non seulement de l'acétone, mais encore au moins *un* corps particulier; mais je n'y ai pas pu observer un dégagement de gaz. Au bout de peu de temps, il se forme une grande quantité d'une poudre noire; et lorsqu'environ la moitié de la liqueur est distillée, le résidu est ordinairement exempt de couleur. La poudre noire, recueillie sur un filtre, bien lavée et séchée, se comporte au feu et avec l'alcool tout-à-fait comme celle obtenue par l'acéchlorplatine pur. Mais il faut observer que, préparée de cette manière, elle renferme quelquefois un peu de platine métallique, surtout celle qu'on obtient vers la fin de l'opération. Pour éviter cette impureté, on doit recueillir séparément ce qui s'est produit avant que la liqueur ait perdu sa couleur.

De l'acéchlorplatine avec l'hydrate de potasse dans l'alcool.

En traitant l'acéchlorplatine par une dissolution de potasse alcoolique, j'ai obtenu un corps noir, pulvérulent, qui, semblable à quelques égards à l'acéplatinoxidule, en différait pourtant par d'autres propriétés.

En effet, lorsqu'une portion de l'acéchlorplatine fut

broyée avec une dissolution assez forte, presque incolore, de potasse dans l'alcool à 98°, j'obtins une bouillie brune, assez épaisse. En l'échauffant dans un appareil distillatoire, toute la masse est devenue noire. Il ne s'y manifestait qu'une légère effervescence. Après avoir distillé à peu près un quart du liquide, j'avais une poudre tout-à-fait noire, sur laquelle nageait une liqueur jaune, tirant au brun. Après avoir continué la distillation avec un peu d'alcool pur, la liqueur n'avait que peu de couleur. La poudre, recueillie sur un filtre, fut lavée par l'alcool, mêlée avec un peu d'acide hydrochlorique, et enfin avec de l'eau bouillante.

Le corps ainsi obtenu, convenablement séché, paraît exempt de platine métallique. Au feu et avec l'alcool, il manifestait les mêmes propriétés que l'acéplatinoxidule, et il ne donnait du feu avec l'acétone que lorsqu'on y avait mis de l'alcool. Mais l'acide hydrochlorique ne l'attaquait que faiblement, et l'eau régale dissolvait facilement cette masse à l'aide de la chaleur. C'est peut-être, à cause de l'influence désoxidante de l'alcool, une combinaison de platine et d'un carbure d'hydrogène particulier, exempte d'oxigène.

La liqueur distillée dans cette opération sentait l'éther hydrochlorique, mais il y avait en outre une odeur particulière.

De l'acéchlorplatine dissout dans l'acétone avec de l'ammoniaque.

Quand on conduit un courant de gaz ammoniac sec dans une dissolution d'acéchlorplatine dans l'acétone,

renfermée dans un cylindre entouré d'eau, ou, encore mieux, de glace, il se forme un corps jaune clair, sous forme pulvérulente. En continuant le courant d'ammoniaque, ce corps est redissout; et même avant que la solution soit saturée par l'ammoniaque, on a une liqueur limpide, d'une couleur jaune, tirant un peu au brun. Si on fait distiller cette liqueur à une chaleur très modérée, on a d'abord de l'acétone, plus ou moins riche en ammoniaque, puis de l'ammoniaque à l'état de liberté. Cette liqueur n'est pas du tout troublée par l'eau. Mais si, plus tard, lorsque l'odeur de l'ammoniaque est considérablement diminuée, on recueille séparément le liquide distillé, il a la propriété d'être fortement troublé par l'eau; et si l'on continue ensuite la distillation dans un bain de chlorure de calcium, on a un liquide jaune, qui, mêlé avec de l'eau, donne une couche d'un corps oléagineux, surnageant; et enfin, à l'aide d'une chaleur plus forte, et en inclinant convenablement le col de la cornue, on recueille un liquide brunâtre, un peu épais, qui donne avec l'eau une quantité considérable d'huile.

Le résidu devient de plus en plus épais, avec une couleur jaune-brun; plus tard, il commence à paraître un corps grenu, cristallin, coloré en rouge-brun. Si alors on arrête l'opération, et qu'ensuite on ajoute à la masse refroidie, composée d'un corps grenu et d'un liquide sirupeux d'un rouge brun, de l'éther, et qu'on broie et mêle bien le tout ensemble, on a une dissolution d'un rouge brun, et un corps solide d'un brun jaunâtre, qui, bien lavé par l'éther jusqu'à ce que celui-ci ne se colore presque plus, et séché dans le vide à côté de l'acide sul-

furique, est d'un jaune pur, et d'un aspect salin. Je désigne ce corps provisoirement par le nom d'*acéchlorplatine ammoniacal par l'acétone.*

L'acétone ne l'attaque que faiblement; de sorte qu'il peut très bien être débarrassé du corps brun à l'aide de l'acétone au lieu de l'éther. L'alcool, au contraire, le dissout aisément, et on peut le précipiter de cette solution au moyen de l'éther, employé en quantité suffisante. L'eau le dissout très facilement et très abondamment en donnant une liqueur jaune-brunâtre. Ces deux solutions ont une forte réaction alcaline, même après un long séjour dans le vide à côté de l'acide sulfurique, et quoiqu'elle n'ait pas d'odeur ammoniacale. Non seulement la dissolution alcoolique, mais aussi celle aqueuse, peuvent être évaporées à siccité par l'ébullition sans donner le moindre signe d'altération. La dissolution aqueuse donne, avec une certaine quantité d'une dissolution de potasse, un léger sédiment jaune, qui disparaît par l'addition d'une plus grande quantité d'une dissolution de potasse : il ne s'y manifeste presque pas d'ammoniaque. En restant à l'air, ce corps prend en quelques endroits une couleur brune et paraît s'agglomérer; ce qui est dû probablement à l'influence de l'oxigène. Il m'a semblé que quelques portions du sel étaient plus sujettes à ce changement que d'autres; de sorte que je suis encore incertain si cette propriété est essentielle à ce composé, ou seulement due à un corps étranger. Par l'ébullition, l'acétone dissout un peu plus de ce corps qu'à la température ordinaire. Ce qui restait après nombre d'extractions par l'acétone bouillant se comportait à tous égards comme le tout avant ce traitement; et je n'ai pu

non plus observer de différence dans la masse obtenue par la dessiccation de la solution.

L'acéchlorplatine ammoniacal par l'acétone donne par la distillation sèche un résidu charbonneux, mais il exige une chaleur assez forte pour être décomposé. Il est inflammable; mais pour soutenir la combustion, il est nécessaire de l'échauffer à plusieurs reprises. Une dissolution alcoolique de ce corps donne avec une dissolution alcoolique de deutochlorure de platine un précipité abondant d'une couleur brune grisâtre; mais la liqueur restante est encore d'un jaune assez intense, et elle donne avec l'éther, quoique en petite quantité, un précipité jaunâtre, limoneux, qui, séché sur un filtre, se change promptement en un corps brun, de l'aspect du goudron. Le précipité obtenu par le deutochlorure de platine est très riche en un composé de carbone.

Dans quelques essais, j'ai recueilli la substance qui s'était précipitée au commencement par le courant d'ammoniaque. Elle ne s'obtient qu'en très petite quantité : c'est pourquoi je n'en ai pas encore eu assez pour pouvoir déterminer si elle diffère réellement de l'acéchlorplatine ammoniacal. Au premier abord, on peut prendre ce produit pour du chlorure d'ammonium, mêlé seulement avec plus ou moins de l'autre sel; mais il donne par la distillation sèche trop de charbon, et celui-ci, par la combustion, trop de platine, pour être considéré comme tel. Il se forme, comme on pouvait facilement le présumer, quand on ajoute à la liqueur saturée d'ammoniaque une dissolution d'acéchlorplatine dans l'acétone. Cette circonstance est due sans doute

à ce que l'acéchlorplatine ammoniacal est moins soluble dans l'acétone pure que dans une liqueur qui renferme une certaine quantité du corps oléagineux ci-dessus nommé, qui s'est dégagé ou formé par l'action de l'ammoniaque sur l'acéchlorplatine dissout dans l'acétone. Car si, après l'avoir produit, en ajoutant à une dissolution d'acéchlorplatine le liquide riche en ammoniaque, mais ne renfermant point du corps oléagineux, on fait une addition du liquide subséquent, qui en contient, tout le précipité disparaît tout-à-coup.

Je n'ai encore eu qu'une petite quantité de ce corps oléagineux; de sorte que je n'ai pu me le procurer dans un état constant pour des recherches satisfaisantes. Il se vaporise assez difficilement, et la plus grande partie s'obtient de la dissolution éthérée ou acétonique résultant du lavage du résidu. Au moyen de l'appareil distillatoire ci-dessus indiqué, on peut facilement le débarrasser de la plus grande partie de l'acétone ou de l'éther; le reste peut être séparé à l'aide de l'eau; mais le liquide huileux lui-même paraît être assez soluble dans l'eau, surtout quand il s'y trouve de l'acétone. Même comme résidu des distillations souvent répétées, il a une réfraction fortement alcaline. On peut l'enflammer, mais difficilement; il donne par la combustion beaucoup de fumée.

De l'acéchlorplatine avec une dissolution alcoolique d'ammoniaque.

Une portion de l'acéchlorplatine fut broyée avec de l'alcool à peu près absolu, saturé par du gaz ammo-

zinc sec : il en résulta une dissolution presque complète, d'un rouge brun. Après une certaine addition du liquide ammoniacal, la solution était neutre ; mais il fut employé un excès de cette liqueur. Par la filtration, il ne restait presque rien. J'ajoutai tout de suite à cette dissolution de l'éther, qui donna lieu à une séparation abondante d'un corps jaune floconneux, tout-à-fait comme dans la préparation de l'acéchlorplatine ammoniacal à l'aide de l'acétone, excepté seulement que le précipité paraissait un peu plus coloré. Le liquide éthéré parut enfin entièrement incolore, et ne donnait rien par l'évaporation. Séché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, le précipité était une masse d'un jaune pâle, avec quelques parties brunes d'un aspect congloméré ; comme dans l'acéchlorplatine ammoniacal par l'acétone. Cette masse se dissolvait très facilement dans l'eau ; aussi était-elle, du moins en partie, soluble dans l'alcool pur, mais beaucoup moins que l'acéchlorplatine ammoniacal par l'acétone.

Dans une autre préparation de ce corps, avec une plus grande quantité d'acéchlorplatine, tous les phénomènes furent comme dans le premier essai, à cela près que, quoique les circonstances fussent les mêmes (excepté peut-être que le liquide ammoniacal fut employé en une proportion un peu plus grande), il se produisait cette fois une quantité assez considérable d'un corps rouge salin et cristallin, insoluble. Cette substance était inaltérable à l'air ; elle était tout-à-fait insoluble dans l'eau : échauffée avec elle, elle devenait noire, à peu près comme l'acéchlorplatine dans la même circonstance. L'éther ne paraissait pas l'attaquer ; l'alcool bouillant l'atta-

quait très faiblement; l'acétone agissait un peu plus, en donnant une liqueur jaune; mais on observait facilement que la solubilité, pour être complète, en aurait exigé une très grande quantité; et par l'évaporation, cette liqueur jaune ne donnait que très peu d'un résidu également jaune; cette dissolution ne fut pas troublée par l'eau. L'acide hydrochlorique assez fort n'agissait que très faiblement sur ce corps à la température ordinaire; à l'aide de l'ébullition, il le dissolvait entièrement, mais aussi en donnant une liqueur jaune. Il s'enflammait très facilement à l'approche d'une flamme d'esprit de vin, et continuait à brûler avec une flamme très luisante, un peu verdâtre. Par la distillation sèche, il donnait, mais seulement à une chaleur assez forte, un sublimé semblable à du chlorure d'ammonium, et en même temps une petite quantité d'un liquide incolore, ayant l'odeur de l'acétone; il restait un corps charbonneux, qui, brûlé dans l'air, donnait du platine métallique.

L'acéchlorplatine ammoniacal jaune obtenu par cette opération, à la manière indiquée, ressemblait en tout à celui obtenu par la première expérience; à cela près peut-être qu'il était moins altérable à l'air.

Ni la liqueur d'où le corps jaune était précipité par l'éther, ni l'éther employé au lavage ne donnaient par la distillation un liquide qui fût laiteux par l'eau.

Acéchlorplatine avec une dissolution d'ammoniaque aqueuse.

L'acéchlorplatine fut broyé avec une petite quantité d'ammoniaque liquide. Il en résulta une liqueur d'abord

jaune, ensuite d'un rouge brun, et il resta une portion non dissoute. A l'odeur, mais non pas au papier réactif, ce liquide était neutre. Soit qu'on ajoutât de l'eau, soit de la liqueur ammoniacale, ou enfin de l'acéchlorplatine, une partie du sel restait non dissoute : on observait une odeur d'acétone. Toute la masse fut alors soumise à la distillation. Il ne se manifestait pas de changement de couleur, si ce n'est qu'elle devenait d'un jaune plutôt pur que foncé ; il se présentait des stries éthérées lorsque le liquide avait bouilli de nouveau pendant quelque temps ; le tout formait une dissolution complète, d'un jaune brunâtre.

Dans un autre essai analogue, avec une quantité plus grande, il resta aussi une partie non dissoute, jusqu'à ce que la masse fût mise en ébullition. J'avais employé un léger excès du liquide ammoniacal. Cette fois, l'ébullition prolongée donna lieu à la formation d'un corps noir en petite quantité. Une partie de la dissolution, filtrée, évaporée dans le vide avec de l'acide sulfurique, laissait une masse cristalline d'un brun foncé, cassante. L'alcool la dissolvait au moins en partie, mais difficilement. Bien que cette fois on n'eût pas observé à la distillation des stries éthérées, le liquide distillé avait pourtant une odeur éthérée.

Acéchlorplatine avec du gaz ammoniacal sec.

De l'acéchlorplatine pulvérisé fut mis dans un appareil convenable, joint à un récipient portant un tube recourbé, puis exposé à un courant de gaz ammoniaque sec. Le sel ne présenta point de changement d'as-

pect, même après avoir été long-temps traité de cette manière; soit qu'on le refroidît par l'eau, soit qu'on le tînt échauffé, il ne se manifestait point de liquide dans le récipient. Cependant, lorsque ce sel fut ensuite traité par l'eau ou par l'alcool, il s'y dissolvit, du moins en grande partie. L'acétone, au contraire, n'en dissolvait que très peu. La dissolution aqueuse n'éprouvait pas d'altération par l'ébullition, et par la distillation sèche le sel donnait beaucoup d'un sublimé ressemblant à du chlorure d'ammonium.

Du liquide distillé dans le traitement du deutochlorure de platine par l'acétone.

Ce liquide mérite pour plusieurs raisons un examen approfondi, mais jusqu'ici je n'y ai pu consacrer assez de temps. Récemment préparé, il est presque incolore; mais il s'altère avec le temps, bien que renfermé dans des flacons bien bouchés et à l'abri de la lumière, au point de devenir d'un brun si foncé qu'il paraît tout-à-fait opaque.

DEUXIÈME PARTIE.

De la résine de platine.

Il reste encore beaucoup à faire pour éclairer l'histoire de cette substance, la plus abondante de celles qui prennent naissance par l'action de l'acétone sur le deutochlorure de platine. Je vais pourtant mentionner ici quelques expériences que j'ai faites sur cette matière.

Dans l'état où il se trouve après qu'on en a séparé la plus grande partie de l'acéchlorplatine par la méthode indiquée ci-dessus, ce corps contient de l'acide hydrochlorique et de l'acétone. Il constitue alors une masse molle à la température ordinaire, et pétri dans cet état avec l'eau, il donne une liqueur brune, renfermant entre autres substances de l'acéchlorplatine. Le résidu, insoluble dans l'eau, desséché dans le vide à côté de l'acide sulfurique et de la chaux vive; peut facilement être réduit en poudre; l'alcool à 80° en prend alors une certaine quantité; l'alcool à 93°, employé ensuite, en dissout une autre partie plus considérable, et l'alcool anhydre encore une autre partie. A peu près épuisé par ce liquide, l'éther en extrait une autre partie, et lorsque celui-ci a presque cessé d'agir, l'acétone en dissout encore. Tout ce que je viens de dire a lieu à la température ordinaire. En faisant bouillir ensuite le résidu avec de l'acétone, on en dissout une nouvelle portion, et il reste enfin un corps noir, insoluble dans tous ces liquides. Toutes ces dissolutions sont plus ou moins brunes, et lors même qu'elles sont peu chargées, elles sont tellement foncées qu'elles paraissent presque tout-à-fait opaques. L'eau précipite la dissolution alcoolique; l'alcool, la dissolution par l'éther; et l'éther, la dissolution faite par l'acétone. Les précipités sont de différentes nuances de brun. La dissolution obtenue par l'ébullition avec l'acétone renferme ordinairement un peu d'acéchlorplatine; mais celui-ci conserve, même après des cristallisations réitérées, une teinte verdâtre. Aussi trouve-t-on souvent un peu d'acéchlorplatine dans le précipité produit par l'éther dans la dissolution faite

par l'acétone à la température ordinaire ; et c'est probablement à cause de cela que ce précipité se présente quelquefois sous forme d'écailles d'un brun verdâtre : tous les autres précipités sont limoneux. Par une évaporation lente, les dissolutions peuvent être desséchées sans altération sensible (1). Le résidu que donnent les dissolutions alcooliques se dissout entièrement dans une dissolution de potasse ; le produit de la dissolution par l'éther, et le corps noir extrait par l'acétone, sont presque insolubles dans cette liqueur. Par la distillation sèche, ils donnent tous du platine carburé et du gaz en partie inflammable, et il distille un liquide en partie incolore, en partie brun ou jaune, plus ou moins épais, renfermant du chlore. Mais la masse, dissoute par l'alcool, se tuméfie beaucoup pendant sa destruction ; ce qui n'a pas lieu avec les autres corps extraits. Le platine carburé brûle à l'air plus ou moins difficilement, en laissant une quantité de platine proportionnellement bien différente.

Il paraît donc certain que la résine de platine renferme trois ou quatre substances différentes ; mais il n'est pas possible de les séparer exactement l'un de l'autre par la méthode indiquée ; car il est facile d'observer pendant cette opération que l'une entraîne l'autre ; et d'ailleurs quelques unes de ces substances sont

---

(1) En distillant, dans une expérience, une dissolution alcoolique jusqu'à réduction d'un quart, il se sépare de la liqueur un corps noir pulvérulent. Je le recueillis et le lavai par de l'alcool sur un filtre ; mais pendant la nuit suivante, il donna lieu à une combustion du papier, et le corps noir fut converti en platine métallique.



altérées pendant l'opération, probablement par l'influence de l'air.

En effet, lorsque, après avoir presque épuisé la résine par l'alcool en la traitant incessamment par ce liquide, puis par l'éther, jusqu'à ce qu'il ne le colore plus, si on cesse le lavage pendant huit à dix heures, et qu'on le reprenne avec de l'alcool, on obtient une seconde fois, pendant quelque temps, un liquide fortement coloré; et ce phénomène se répète très souvent lorsqu'on fait alternativement l'extraction par de l'alcool et de l'éther; et la même chose arrive pour les extractions alternatives à l'aide de l'éther et de l'acétone; de sorte qu'il ne m'a pas été possible une seule fois de pousser l'extraction par un de ces dissolvans jusqu'à décoloration complète, si ce n'est à la fin, en me servant de l'acétone.

En essayant l'action de l'ammoniaque sur une dissolution alcoolique ou acétonique de la résine de platine, j'ai obtenu des résultats qui conduiront peut-être mieux au but proposé. Quoi qu'il en soit, ces résultats méritent d'être rapportés.

Si l'on fait passer un courant d'ammoniaque sec dans une dissolution alcoolique de résine de platine fortement colorée et à peu près débarrassée d'acide, on obtient bientôt un précipité jaune pulvérulent, ressemblant à du chlorure de platine ammoniacal. La solution filtrée, légèrement sursaturée d'ammoniaque, colorée en brun noir, soumise à la distillation jusqu'à réduction d'un tiers, dépose un corps de même aspect que le précipité précédent. La liqueur, séparée par la filtration de ce corps, ayant été, par une distillation prolongée, rapprochée davantage et étendue d'éther, il s'en sépara un corps

cristallin. En distillant encore au bain-marie, ici, comme dans toutes ces expériences, le liquide éthéré, séparé de cette substance, et en traitant le résidu épais par une quantité convenable d'éther, il est resté un corps cristallin, presque noir. En évaporant ensuite la liqueur éthérée brune, séparée de ce corps dans le vide avec de l'acide sulfurique, il resta un corps de la consistance d'un sirop très épais, d'un rouge brun, qui, restant trois à quatre jours dans le vide à côté de l'acide sulfurique, fut enfin converti en une masse solide et cassante, à la manière d'une véritable résine, et qui était presque transparente. Dissoute dans l'alcool et saturée par l'ammoniaque, elle donnait un peu du précipité jaune, nommé ci-dessus. La liqueur, filtrée, évaporée une seconde fois dans le vide et redissoute par l'éther, laissait encore un corps jaune en petite quantité. Cette dissolution, à laquelle fut ajouté l'alcool, fut encore traitée par l'ammoniaque, mais sans qu'il se formât alors de précipité; et aussi cette dissolution donnait-elle par l'évaporation une masse qui se dissolvait entièrement dans l'éther. Je l'évaporai de nouveau à siccité dans le vide. Ce corps, qui paraît être une substance déterminée et bien caractérisée, a reçu dans mes expériences le nom de *résine indifférente*.

La dissolution alcoolique de cette matière donne avec l'eau des flocons volumineux d'un jaune brun. Elle est neutre au papier de tournesol. Une addition d'acide hydrochlorique en fonce un peu la couleur, sans rien précipiter. La solution alcoolique n'est pas d'abord précipitée par le nitrate d'argent; mais au bout de quelque temps il s'y produit un précipité abondant d'un brun gris. Par la

distillation sèche, une petite portion fournit, quand la chaleur fut très forte, des vapeurs d'une odeur résineuse et acide; mais je n'y pus observer la formation d'aucun corps sublimé; ce résidu était charbonneux. A l'approche d'une flamme, il s'enflammait et brûlait avec une flamme très brillante, mais en même temps avec beaucoup de fumée, et laissait du platine métallique, mais proportionnellement en très petite quantité.

Le corps jaune salin, directement précipité par l'ammoniaque, fut lavé d'abord avec de l'alcool à 93°, après cela avec de l'alcool à 60°, et enfin avec de l'alcool absolu. Si on exécute le lavage par l'eau, on obtient un liquide jaune, qui, dans peu de temps, devient brun, et le sel même prend cette couleur. Si le mélange n'est pas fait exactement, on aperçoit dans la masse jaune desséchée des parties blanches salines, qui ne sont sans doute que du chlorure d'ammonium; par de l'alcool très fort, la séparation de ce corps ne se fait que lentement; mais si on emploie l'alcool faible on doit achever le lavage par de l'alcool très fort, afin de prévenir la formation du corps brun. L'alcool continue à se colorer en jaune, de sorte que le sel n'y est pas insoluble; mais on trouve facilement, à l'aide du nitrate d'argent, le point où il est débarrassé du chlorure d'ammonium à l'état de liberté.

En effet, après avoir poursuivi pendant quelque temps le lavage à l'alcool de la manière indiquée, on obtient une dissolution jaune du sel, qui ne manifeste pas directement la présence du chlore par le nitrate d'argent, non plus que celle de l'ammoniaque par une dissolution alcoolique de deutochlorure de platine; car ni l'un, ni l'autre de ces réactifs n'y produit la moindre opacité,

du moins dans le cours d'une demi-heure. Mais si on échauffe ce mélange, il devient d'abord d'un rouge brun, et ensuite il abandonne une plus ou moins grande quantité d'un corps solide de la même couleur. Échauffée seule, et même évaporée par l'ébullition, la dissolution du sel ne se trouble pas du tout; seulement, étant très concentrée, elle tire un peu au brun; évaporée à ce point, elle n'est que faiblement troublée par le nitrate d'argent, ou par la dissolution alcoolique du deutochlorure de platine. Évaporée lentement, la dissolution de ce sel donne une cristallisation confuse, d'une couleur brune; elle ne paraît pas sensiblement altérée.

Si on ajoute d'avance de l'acide nitrique à cette dissolution, elle précipite de plus en plus par le nitrate d'argent. Ce précipité ressemble à du chlorure d'argent; si on échauffe le mélange, la précipitation est accélérée. Si on ajoute de l'acide nitrique au mélange seul du nitrate d'argent, et une dissolution de ce sel brunie fortement par la chaleur, le liquide perd sur-le-champ sa couleur, en donnant un précipité abondant de chlorure d'argent. L'acide muriatique ne produit pas de changement sensible dans la dissolution. Le sel, bien lavé et bien séché, donne par la distillation sèche, lorsque la chaleur est assez forte, un sublimé abondant (du chlorure d'ammonium), et il distille un liquide incolore; le résidu charbonneux s'enflamme à l'air en donnant du platine métallique.

L'acétone dissout à l'aide de l'ébullition une très petite portion du sel bien lavé; s'il renferme encore du chlorure d'ammonium à l'état de liberté, elle en prend beaucoup plus.

Ce sel, intéressant parce qu'il contient le chlore et l'ammoniaque unis tout-à-fait comme dans une combinaison véritablement organique, mérite sans doute d'être étudié plus exactement; c'est aussi ce que je me propose de faire sitôt que j'en aurai le temps.

Bien que l'aspect du sel, qui s'était séparé le premier par la distillation, fît présumer qu'il était identique avec le corps précédent, il n'en était pourtant pas ainsi. Car il se dissolvait complètement et assez facilement dans l'alcool, soit très fort, soit étendu; et en le versant par petites portions sur le sel, on pouvait observer que même les dernières portions, sans doute exemptes du chlorure d'ammonium libre, étaient précipitées abondamment et immédiatement par le nitrate d'argent. Aussi le mélange de ce sel et de nitrate d'argent ne fut-il pas coloré en brun par la chaleur. La portion obtenue au commencement du lavage fut aussi troublée par le nitrate d'argent; mais il fut pourtant coloré un peu en brun lorsqu'il fut échauffé.

Le corps pulvérulent brun, obtenu par l'addition de l'éther à la liqueur fortement concentrée par la distillation, donnait avec de l'alcool absolu bouillant une solution brune jaunâtre, d'où l'eau ne précipitait rien; mais après l'évaporation de ce liquide il restait une masse qui ne se dissolvait pas entièrement dans l'eau. Si on arrête l'évaporation du mélange lorsque l'alcool en a été chassé, la liqueur filtrée présente la singularité d'être précipitée en brun tant par l'acide hydrochlorique que par une dissolution de potasse; le précipité augmente lorsqu'on chauffe un peu le liquide, et celui-ci devient presque incolore. Par l'ébullition avec une dissolution de potasse,

il ne se manifeste pas d'ammoniaque. Avec le nitrate d'argent, il donne un léger précipité, qui augmente par la chaleur, mais sans que la couleur passe au rouge-brun.

On a donc trouvé par ce procédé, dans la résine de platine brute, quatre substances différentes, outre l'acéchlorplatine, l'acétone et l'acide hydrochlorique.

Dans le liquide obtenu par la distillation de la liqueur précipitée par l'ammoniaque et filtrée, j'ai bien trouvé un peu d'un corps oléagineux; mais la quantité en était trop petite pour qu'il pût être considéré comme éliminé par l'ammoniaque; il provient probablement d'une impureté d'ailleurs insignifiante de l'acétone employée.

L'extrait de la résine de platine, à l'aide de l'acétone, donne aussi par l'ammoniaque un précipité jaune très abondant.

J'ai soumis une portion de la résine de platine à la distillation sèche; une autre a été traitée par une addition de la chaux vive, et une troisième portion par de l'hydrate de chaux. La résine avait été extraite soigneusement par l'eau et séchée, mise en poudre dans le vide à côté de l'acide sulfurique et de l'hydrate de potasse.

On la chauffa dans un appareil distillatoire, muni d'un tube pour les gaz et en faisant usage d'un bain d'huile. Vers les 200° du bain, il commença à se dégager du gaz et un corps liquide. La masse se boursouffla peu à peu et en peu de temps (au-dessous toutefois de 230°); son volume devint quarante fois environ plus considérable qu'au commencement de l'expérience; de sorte qu'il fut nécessaire de remuer la masse de temps en temps au moyen d'une baguette de platine, introduite par la tubulure de la cornue, afin qu'elle ne passât pas

dans le récipient. A une température plus forte (d'environ 270°), elle se contracta. Le liquide distillé était au commencement d'un brun jaunâtre ; plus tard, il était brun et assez épais. Le dégagement du gaz n'était pas encore très actif. Lorsque celui-ci vint à se ralentir, ainsi que la production du corps liquide vers 300°, on chauffa à feu nu. Alors la production du gaz et du corps liquide augmentèrent considérablement. Lorsque la masse, chauffée au rouge cerise, ne donna presque rien, et qu'elle fût devenue fétide, on arrêta l'opération.

Le liquide distillé sentait fortement l'acide hydrochlorique, et paraissait analogue à ce qu'avait donné l'acéchlorplatine. La masse se détachait très facilement du verre ; elle était en morceaux plus ou moins grands, noirs et un peu luisans, ressemblant à de la houille ; elle était dure, mais assez friable.

Elle fut alors réduite en poudre, introduite dans une petite cornue de porcelaine, à laquelle fut ajusté un récipient muni d'un tube recourbé. Exposée ensuite à une chaleur extrêmement forte, elle ne donna que du gaz, dont le dégagement dura pendant long-temps. Le gaz ne renfermait pas d'acide hydrochlorique ; il avait une odeur de noir de fumée, et brûlait avec une flamme très brillante. Lorsqu'à cette température le dégagement du gaz eût cessé et que l'appareil fût refroidi à l'abri du contact de l'air, la masse, qui n'était pas du tout agglomérée, en fut complètement ôtée. L'aspect en était le même que lorsqu'elle avait été introduite dans la seconde cornue.

J'avais employé à cette expérience 10gr,4975 de résine de platine, traitée par l'eau et bien séchée. Le

corps obtenu par ce traitement dans la cornue de porcelaine pesait $4^{gr},498$; ce qui fait pour 100 parties de résine de platine 42,85 parties de charbon de platine très fortement chauffé.

Je brûlai complètement, par une chaleur soutenue pendant long-temps, $1^{gr},198$ de ce charbon. Le poids du platine restant était $0^{gr},5465$; ce qui fait pour 100 parties de charbon de platine :

Platine.......... 45,618

et probablement,

Carbone......... 54,382

$$\frac{45,618}{1233,26} = 0,03699, \quad \frac{54,382}{76,437} = 0,71146$$

$$\text{et enfin } \frac{0,71146}{0,03699} = 19,234.$$

Une seconde expérience du même genre me donna un résultat conforme à celui-ci. Je suis assez sûr que ces résultats sont aussi exacts que de telles expériences peuvent les donner. Mais puisqu'il s'agit ici d'un mélange de plusieurs substances, et qu'une véritable combinaison de 1 atome de platine et de 19 atomes de carbone n'a que peu de probabilité, ce résultat quantitatif ne présente que peu d'intérêt. En passant, je veux pourtant faire observer que, d'après ce résultat, la résine de platine extraite par l'eau et convenablement desséchée, ne renferme que 19,547 pour cent de platine; de sorte que ce composé est très riche en combinaisons de carbone.

Quant aux phénomènes que présente la distillation

de la résine avec la chaux et avec l'hydrate de chaux, je n'ai à rapporter que ce qui suit. Un mélange intime de résine de platine pulvérisée et d'une assez grande quantité d'hydrate de chaux fut chauffé dans un appareil distillatoire, d'abord au moyen d'un bain d'huile, ensuite dans un bain de sable. A la température de 200 à 300°, il distilla un liquide assez épais, d'un jaune faible, un peu opaque, sentant tout à la fois la résine et l'éther, et il ne se dégagea pas de gaz. En continuant la distillation par une chaleur plus forte, le liquide qui distillait devint de plus en plus épais; la masse portée au rouge naissant produisait encore un corps semblable, mais qui était d'une telle consistance, qu'il fallait chauffer séparément le col de la cornue pour l'en faire descendre. A la fin de l'opération, ce corps prit une teinte brunâtre. Les dernières portions étaient à la température ordinaire un corps solide; l'odeur en était forte, ressemblant à celle de résine ordinaire de térébenthine. Les deux produits, mais principalement le corps liquide, purent être enflammés, mais le corps très épais seulement au moyen d'une mèche; la flamme donne beaucoup de fumée.

Une autre portion de la même sorte de résine de platine intimement mêlée avec de la chaux vive, fut traitée de la même manière. Les phénomènes furent sensiblement les mêmes. Il n'y avait pas de boursoufflement de la masse lorsque l'échauffement n'était pas trop brusque.

En faisant rougir ensuite le résidu dans un creuset de platine, il se montrait pendant long-temps une flamme chaque fois que le couvercle était ôté, et la masse était très long-temps en une véritable combustion. Cela arri-

vait aussi long-temps après que la chaux avait été extraite par de l'acide hydrochlorique et de l'eau, de sorte que ce résidu était sans doute un carbure de platine.

Considérant que le traitement de la résine de platine par l'eau pour la débarrasser de l'acide hydrochlorique et de l'acétone, est peut-être la cause d'une transmutation des produits immédiats de l'action de l'acétone sur le deutochlorure de platine, et qu'ainsi l'extraction prolongée par l'alcool entraîne quelque altération, j'ai tenté en dernier lieu un troisième procédé pour séparer les substances contenues dans la résine, ou les combinaisons déterminées de ces corps. Après avoir séparé l'acéchlorplatine qui s'est déposé à la température ordinaire, et ce qui peut être extrait de la masse desséchée par la distillation, je distille de nouveau jusqu'à siccité la dissolution ainsi obtenue; je répète l'extraction par l'acétone à la température ordinaire. Le résidu, d'un noir verdâtre, est ensuite traité par de l'acétone bouillant, et le reste de l'acéchlorplatine qu'elle contient est séparé par cristallisation de la dissolution ainsi obtenue. L'eau-mère est ajoutée à l'autre liqueur, et tout ce liquide est encore une fois amené à siccité par la distillation, et traité par de petites portions d'éther, afin d'extraire par celui ci tout le reste d'acide, qui sans cela exigerait encore nombre de distillations avec l'acétone. Après l'expulsion complète de l'éther et l'exposition de la masse pendant quelque temps dans le vide avec de l'acide sulfurique et de la chaux, je traite encore une fois cette masse par l'acétone foide. Après cette opération, il reste ordinairement un corps noir, insoluble dans le liquide entièrement débarrassé d'acide. En distillant en-

fin ce liquide à siccité, on ne trouve presque pas d'acide dans la liqueur distillée.

L'alcool et l'éther enlèvent à la résine ainsi obtenue beaucoup moins de matières étrangères qu'à celle préparée de la manière ci-dessus indiquée, et même la dissolution alcoolique mêlée avec de l'eau ne rougit pas le papier de tournesol; aussi obtient-on, en distillant une portion de la dissolution alcoolique, un liquide qui ne sent pas du tout l'éther hydrochlorique. La dissolution alcoolique, aussi bien que celle par l'acétone, est précipitée en abondance par l'ammoniaque.

J'espère, comme je l'ai déjà annoncé, par des recherches comparatives sur les combinaisons que produit l'ammoniaque, tant avec la solution alcoolique de la résine ainsi préparée, qu'avec la dissolution par l'acétone, j'espère, dis-je, avoir des éclaircissemens satisfaisans sur le produit abondant de l'action de l'acétone sur le deutochlorure de platine; mais comme des recherches d'un autre genre m'empêcheront pendant quelque temps de continuer mes expériences sur le sujet présent, je n'ai pas voulu différer plus long-temps de donner l'analyse, assez incomplète, comme je le sens moi-même, de cette seconde partie de mon travail.

Recherches chimiques sur l'Hellénine ;

Par M. Charles Gerhardt.

Le nombre des substances qui, dans les traités de chimie, figurent isolées, sans rapports de famille, est extrêmement grand et augmente encore chaque jour, sans que la science en retire un bénéfice réel. Il en est une que Geoffroy le jeune et Leféburé ont découverte il y a long-temps dans la racine d'aunée (*inula hellenium*), et qui en paraît former le principe actif; dans l'intérêt médical, cette substance méritait d'être soumise à un examen chimique (1). Tout ce qu'on en savait, c'est qu'on pouvait l'extraire directement de la racine, sous forme de cristaux prismatiques et volatils, en distillant celle-ci avec de l'eau ou en l'épuisant par l'alcool. M. Dumas est le seul qui se soit occupé de son analyse, qu'il a publiée dans un excellent travail sur les huiles essentielles; il a également observé que cette matière tapisse l'intérieur de cavités cellulaires, qu'on découvre aisément dans la racine desséchée, déjà à l'œil nu et mieux encore à l'aide de la loupe.

Ayant eu à ma disposition une cinquantaine de gram-

(1) Voici ce que dit M. Soubeiran sur l'usage de cette racine (*Traité de pharmacie*, t. 1, p. 621) : Elle est employée comme tonique et excitante; on la recommande surtout dans les catarrhes chroniques, avec engorgement du poumon; on l'emploie encore souvent dans le cas de faiblesse générale chez les jeunes filles non réglées, ou dans les engorgemens des viscères.



mes de cette substance, très bien cristallisée, j'ai tenté d'en reconnaître la nature chimique, en étudiant les propriétés qui résultent de sa décomposition. J'avoue que mes observations laissent beaucoup à désirer, et qu'elles sont loin de présenter une histoire complète de ce corps; mais, comme je ne possédais qu'une faible quantité de matière, j'ai dû me contenter d'un certain nombre de faits qui permettent de fixer la place que doit occuper dorénavant cette substance parmi les composés chimiques.

L'*hellénine*, car tel est le nom qu'a reçu cette substance, et qu'il ne faut pas confondre avec l'inuline, principe amylacé contenu dans la même racine, s'obtient facilement en épuisant à chaud la racine d'aunée fraîche par de l'alcool à 36°. Lorsqu'on a enlevé l'excès d'alcool par la distillation, la liqueur concentrée devient laiteuse par le refroidissement et dépose d'abondans cristaux, légèrement colorés. On les purifie en les redissolvant dans l'alcool et faisant cristalliser de nouveau.

La racine d'aunée desséchée est moins avantageuse pour la préparation de l'hellénine, car elle donne une infusion d'où l'on voit se séparer par la concentration une couche brune, huileuse, qui se concrète par le refroidissement, et qui est difficile à purifier.

En distillant la racine avec de l'eau, on obtient dans le récipient un liquide chargé de flocons lanugineux, très blancs, qui sont de l'hellénine pure, mais en si petite quantité, qu'il est plus convenable d'employer de l'alcool pour l'extraire.

L'hellénine cristallise en prismes quadrilatères, parfaitement blancs, d'une odeur et d'une saveur extrêmement faibles, et plus légers que l'eau. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble, au contraire, dans l'éther et l'alcool;

les solutions, dans ces derniers véhicules, sont précipitées par l'eau. Elle se dissout également, en toutes proportions, dans les huiles essentielles et dans la créosote. On peut la pulvériser facilement quand elle n'est pas souillée d'une certaine résine qui l'accompagne toujours dans la racine. Son point de fusion est à 72° centig.; elle entre en ébullition entre 275° et 280°, et se volatilise avant de bouillir, en répandant une odeur très faible, qui rappelle celle de l'essence de Patchouli. Cependant à cette température elle s'altère plus ou moins, de sorte qu'on ne peut pas prendre la densité de sa vapeur.

Lorsqu'on fait fondre de l'hellénine à une douce chaleur, elle cristallise de nouveau en masse par le refroidissement; mais si l'on maintient la chaleur pendant quelques minutes, la masse resolidifiée ne présente plus aucune texture cristalline et ressemble beaucoup à la colophane par son aspect extérieur.

Les alcalis caustiques ne décomposent pas l'hellénine, même à chaud, propriété qu'elle partage avec une série d'essences, telles que le camphre, l'essence d'anis concrète, l'essence de menthe, etc. En la chauffant avec la potasse aqueuse, on remarque qu'elle entre d'abord en fusion et finit par se dissoudre; lorsqu'on ajoute à la solution quelques gouttes d'acide chlorhydrique, l'hellénine s'en précipite sans altération. L'eau pure ne trouble pas la solution. La potasse alcoolique n'attaque pas non plus l'hellénine. Quand on chauffe celle-ci avec de la potasse sèche, une grande partie s'en volatilise, tandis qu'une autre portion se charbonne; en dissolvant ensuite le mélange dans l'eau, on obtient un liquide faiblement coloré en brun, que les acides troublent légèrement.

Les acides exercent sur l'hellénine l'action caractéristique qu'on observe pour la plupart des huiles essentielles. En effet, l'acide sulfurique concentré la dissout à la température ordinaire, avec une couleur rouge de vin, sans dégagement d'acide sulfureux, si on a évité l'échauffement; cependant à la longue le mélange noircit beaucoup, de même que par l'intervention de la chaleur. La solution contient alors une certaine quantité d'un acide particulier, que je désignerai sous le nom d'*acide sulfohellénique*.

Lorsqu'on fait arriver, à la température ordinaire, de l'acide chlorhydrique sec sur l'hellénine, celle-ci en absorbe une grande quantité et se liquéfie en prenant une teinte violacée. Exposé à l'air, le produit exhale de l'acide chlorhydrique.

L'acide azotique de concentration moyenne dissout l'hellénine sans dégagement d'acide hypoazotique; l'eau l'en précipite sans altération. Lorsqu'on vient à chauffer le mélange, l'hellénine se transforme alors en une résine azotée, que je décrirai plus tard sous le nom de *nitrohellénine*.

L'acide acétique concentré dissout l'hellénine; la solution est incolore et dépose, par l'évaporation de l'acide, des cristaux de substance non altérée. L'eau précipite également cette solution.

L'acide phosphorique anhydre exerce sur l'hellénine la même action que sur le camphre, en le transformant en un hydrogène carboné, que j'appelle *hellénène,* par analogie avec le camphène.

Le chlore gazeux n'agit pas à froid sur l'hellénine, même sous l'influence directe des rayons solaires; mais quand on chauffe le mélange, il y a dégagement d'acide

chlorhydrique et formation d'un corps résineux, dans lequel un certain nombre d'atomes d'hydrogène est remplacé par un nombre égal d'atomes de chlore. Une goutte de brôme versée sur l'hellénine produit une effervescence d'acide brômhydrique; le produit est jaune rouge, se dissout dans l'alcool et en est précipité par l'eau. C'est probablement un composé analogue à celui que forme le chlore, et que nous désignerons par *chlorhydrate de chlorhellénine*.

Le bichlorure d'étain et le protochlorure d'antimoine, le dernier à l'état de fusion, colorent l'hellénine en rouge foncé, absolument comme le fait l'acide sulfurique concentré. Il paraît qu'il y a identité d'action, c'est-à-dire formation d'une combinaison directe; car, comme j'aurai l'occasion de le démontrer dans un prochain mémoire, la coloration rouge que l'acide sulfurique et ces chlorures produisent avec la plupart des essences n'est autre chose que le résultat d'une combinaison qui se détruit par l'eau et même déjà par l'air humide. C'est ainsi que, d'après mes expériences, l'huile de pommes de terre mise en contact avec le bichlorure d'étain prend une teinte rouge et fournit des cristaux qui se décomposent peu à peu à l'air, et instantanément par l'eau, en huile de pommes de terre non modifiée et bichlorure d'étain. La même réaction s'observe avec l'essence d'amandes amères. L'essence d'anis se comporte d'une manière semblable; seulement, lorsqu'on détruit par l'eau la combinaison, qu'elle ait été produite au moyen de l'acide sulfurique (d'après M. Cahours) ou du bichlorure d'étain, on obtient au lieu de l'essence primitive un précipité cailleboteux, qui est isomérique avec elle.

Distillée avec de la chaux caustique, l'hellénine donne

un liquide jaunâtre, inflammable, neutre, qui ne se mélange pas avec l'eau, et présente une odeur analogue à celle de l'acétone.

Composition de l'hellénine.

Il a été dit précédemment que nous devons à M. Dumas une analyse de l'hellénine, d'après laquelle ce corps est composé de :

Carbone.........	76,9
Hydrogène.......	8,8
Oxigène.........	14,3
	100,0

J'ai été assez heureux pour arriver au même résultat, seulement la combustion m'a constamment donné un peu plus de carbone et un peu moins d'hydrogène ; ce qui me paraît indiquer que j'ai eu entre les mains une matière plus pure. En effet, elle avait été obtenue par cristallisation dans l'alcool, parfaitement blanche et en cristaux assez volumineux.

I. 0,4055 de cette substance ont donné 1,134 acide carbonique et 0,313 eau.

II. 0,4000 ont donné 1,127 acide carbonique et 0,305 eau.

III. 0,3705 ont donné 1,045 acide carbonique et 0,288 eau.

Ces nombres exprimés en centièmes correspondent à :

	I.	II.	III.
Carbone........	77,32	77,40	77,98
Hydrogène.......	8,56	8,45	8,62
Oxigène.........	14,12	14,15	13,50
	100,00	100,00	100,00

La formule $C^{28} H^{18} O^{2}$, que M. Dumas a établie, d'après son analyse, est parfaitement d'accord avec ces nombres et donne les rapports suivans :

Carbone........	77,43
Hydrogène......	8,13
Oxigène........	14,44
	100,00

Cependant il m'a été impossible de la faire accorder avec les produits de la décomposition qu'éprouve l'hellénine sous l'influence du chlore et de l'acide azotique ; je pense donc que la formule $C^{30} H^{20} O^{2}$ serait peut-être préférable. Elle donne en effet :

30	at. de carbone......	1146,6	77,92
20	d'hydrogène......	124,8	8,41
2	d'oxigène	200,0	13,67
1	at. d'hellénine......	1471,4	100,00

Je n'avais plus assez de matière pour déterminer le poids atomique de l'hellénine, en lui faisant absorber de l'acide chlorhydrique gazeux ; cependant, en considérant la composition du chlorhydrate de chlorhellénine, qui est $C^{30} H^{18} Cl^{2} O^{2}, H^{2} Cl^{2}$, et celle des essences concrètes qui se combinent avec l'acide chlorhydrique, telles que le camphre $C^{40} H^{32} O^{2}$, l'essence de menthe $C^{40} H^{40} O^{2}$, etc., qui toutes renferment 2 atomes d'oxigène dans leur molécule, on n'hésitera pas à admettre que la formule, telle que je viens de l'exprimer, soit celle d'un équivalent d'hellénine.

Le corps dont la composition se rapproche le plus de

celle de l'hellénine, est la créosote, qui, d'après l'analyse de M. Ettling, contient :

Carbone........	77,42
Hydrogène......	8,12
Oxigène........	14,46
	100,00

Action de l'acide sulfurique sur l'hellénine; acide sulfohellénique.

L'hellénine, à l'instar de la plupart des huiles essentielles, se comporte avec les acides énergiques comme une base; en effet, elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge, et l'eau la précipite de cette dissolution. Le camphre ordinaire produit absolument la même réaction. Cette combinaison de l'acide sulfurique avec l'hellénine, ainsi qu'avec la plupart des essences, est si peu stable qu'elle se décompose peu à peu à l'air humide en se décolorant et en déposant de l'hellénine non modifiée; l'alcool et l'éther même la détruisent, en faisant disparaître la teinte rouge.

Lorsqu'on enferme le sulfate d'hellénine dans un flacon bouché, de manière à empêcher l'accès de l'humidité, ou bien qu'on le fait chauffer au bain-marie, il noircit en dégageant très peu d'acide sulfureux; l'eau en précipite des flocons brun sale, qui se dissolvent parfaitement dans l'alcool.

L'acide sulfurique fumant mis en contact avec l'hellénine la colore instantanément en rouge foncé; et si l'on a soin d'empêcher que le mélange ne s'échauffe,

on obtient une masse noire, sans qu'il se dégage de l'acide sulfureux. Par l'addition de l'eau, cette masse verdit, et il reste enfin des flocons jaunes, résinoïdes, qui se dissolvent dans l'alcool avec une couleur jaune doré; ces flocons ne sont plus de l'hellénine non altérée, comme la donne l'acide sulfurique ordinaire, mais un corps particulier *non volatil*. J'ai tenté vainement de l'obtenir à l'état pur, mais l'analyse ne m'a jamais donné des résultats concordans. Enfin, en saturant par du carbonate de baryte le liquide aqueux séparé de la résine jaune, on obtient, outre une grande quantité de sulfate de baryte, un sel de baryte soluble, très amer. J'ai voulu l'évaporer doucement, afin de l'obtenir à l'état sec; mais quelque soin que j'aie mis à opérer avec ménagement, la solution s'est constamment troublée, en déposant du sulfate de baryte et une résine jaune parfaitement analogue à celle qu'on obtient directement avec l'acide sulfurique fumant. Quoi qu'il en soit, cela prouve clairement que par l'action de l'acide sulfurique il s'est formé un acide analogue à ceux que les alcools, le camphre, l'essence d'amandes amères (Mitscherlich), etc., produisent dans les mêmes circonstances, et que nous appellerons par conséquent *acide sulfohellénique*.

J'ai essayé de distiller de l'hellénine avec de l'acide sulfurique concentré, dans l'espoir d'obtenir l'huile particulière que le camphre fournit dans ce cas, et qui paraît être un mélange de camphène et d'huile de camphre; mais le mélange s'est entièrement charbonné, en dégageant des torrens d'acide sulfureux et sans donner aucune trace d'huile.

De même, je n'ai pas réussi à transformer l'hellénine

en huile isomérique, en la traitant au bain-marie par un grand excès d'acide sulfurique, comme M. Delalande l'a fait d'une manière si heureuse avec le camphre.

Il résulte des observations précédentes deux faits bien nets et bien distincts : d'abord, l'hellénine se combine avec l'acide sulfurique hydraté SO^3, H^2O, à la température ordinaire, en donnant lieu à un composé dans lequel l'eau d'hydrate de l'acide est indispensable, comme dans toutes les combinaisons des acides oxigénés avec les corps qui ne sont pas des oxides métalliques, tels que l'urée, l'essence de cannelle, le camphre, etc. ; en second lieu, l'hellénine se décompose avec l'acide sulfurique anhydre, à la température ordinaire ou avec l'acide hydraté avec le concours de la chaleur, en donnant naissance à un acide complexe, de la classe des acides sulfovinique, sulfoamilique, etc.

Action de l'acide azotique sur l'hellénine ; nitrohellénine.

L'acide azotique, d'une concentration moyenne, se comporte avec l'hellénine comme l'acide sulfurique concentré ; il la dissout à la température ordinaire, et l'eau l'en précipite sans altération. Si l'on emploie, au contraire, de l'acide fumant, ou bien que l'on fasse chauffer la substance avec de l'acide étendu, celle-ci se transforme en une résine rouge, en dégageant d'abondantes vapeurs d'acide hypoazotique.

Quel que soit le degré de concentration de l'acide azotique qu'on fait réagir à chaud sur la substance, on obtient toujours ce corps résineux. Cependant, il m'est

arrivé une fois, après que je l'eus séparé du liquide et que j'eus abandonné celui-ci pendant quelques jours, d'y trouver une certaine quantité d'aiguilles extrêmement fines, qui ne ressemblaient d'aucune façon à de l'acide oxalique; d'ailleurs, la solution, neutralisée par l'ammoniaque, ne précipitait pas les sels de chaux. La quantité de ces cristaux était trop petite pour suffire à une analyse, et jamais je ne pouvais parvenir à les reproduire, de quelque manière que j'eusse modifié la concentration de l'acide.

Pour préparer à l'état de pureté la résine jaune, à laquelle je donne le nom de *nitrohellénine*, car elle est azotée, on chauffe l'hellénine avec un excès d'acide azotique, de concentration moyenne, jusqu'à ce que le produit se dissolve complètement dans l'ammoniaque caustique. Lorsque ce terme est arrivé, on verse la solution nitrique goutte à goutte dans l'eau, et on recueille le précipité jaune sur un filtre; on peut le dissoudre de nouveau dans l'alcool et le reprécipiter par l'eau. Cependant il vaut mieux verser la solution alcoolique doucement dans l'eau, que de faire l'inverse; car dans ce dernier cas on obtient un liquide laiteux, d'où la nitrohellénine se dépose difficilement.

Séchée à 100°, la nitrohellénine se présente sous la forme d'une masse jaune, pulvérulente. Elle se dissout très facilement dans l'ammoniaque avec une teinte rouge; les acides la précipitent de cette dissolution à l'état d'une gelée, qui ressemble tout-à-fait au peroxide de fer hydraté, et se dessèche au bain-marie en une masse rouge grenat, transparente. La dissolution ammoniacale précipite incomplètement les sels de plomb et ceux d'argent.

La nitrohellénine n'est pas volatile; elle est peu-soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et se dissout assez bien dans l'acide nitrique. Un excès de ce dernier acide la transforme en acide oxalique. Traitée par de la potasse sèche en fusion, elle se charbonne en dégageant de l'ammoniaque, assez sensible par l'odeur et plus facilement encore par la coloration bleue du tournesol rougi; elle contient donc de l'azote.

Brûlée avec l'oxide de cuivre, elle a donné le résultat suivant :

I. Pour 0,359 de substance, 0,736 acide carbonique et 0,199 eau.

II. Pour 0,400 de substance, 0,813 acide carbonique et 0,210 eau.

Ces nombres correspondent à :

	I.	II.
Carbone.........	56,69	56,20
Hydrogène.......	6,15	5,82

Je n'avais plus de substance pour faire une détermination d'azote; mais en y admettant 2 atomes d'azote, on arrive à une formule qui coïncide parfaitement avec ces chiffres, et qui se rapproche des formules ordinaires que présentent les produits de l'action de l'acide azotique, tels que la nitrobenzine, la nitronaphtaline, etc. En effet, selon la formule

$$C^{30}\ H^{18}\ (Az^{2}\ O^{4})\ O^{2},$$

c'est-à-dire de l'hellénine dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène a été enlevé par l'oxigène de l'acide azotique et remplacé par 1 équivalent d'acide hypoazotique, on a les rapports suivans :



30 at.	de carbone....	1146,6	56,31
18	d'hydrogène...	112,3	5,51
2	d'azote.......	177,0	8,69
6	d'oxigène.....	600,0	29,49
		2035,9	100,00

La décomposition que l'acide azotique concentré fait subir à l'hellénine est donc tout-à-fait identique avec celle que la plupart des huiles essentielles, telles que celles de térébenthine, de citron, d'anis, de girofle, etc., éprouvent sous l'influence du même agent. Je me suis convaincu moi-même que toutes ces essences se convertissent en résines azotées et acides, qui, par un excès d'acide azotique, se transforment en acide oxalique. Pour quelques unes d'entre elles, telles que l'essence de girofle, la production d'acide oxalique est instantanée; de sorte qu'en mélangeant de l'essence avec de l'acide bien concentré, il y a un dégagement violent d'acide hypoazotique et dépôt immédiat de cristaux d'acide oxalique, souillés de résine jaune.

Action du chlore sur l'hellénine; chlorhydrate de chlorhellénine.

A la température ordinaire, le chlore n'agit pas sur l'hellénine; j'avais exposé, en été, un flacon bien sec, rempli de chlore gazeux et contenant quelques cristaux d'hellénine, pendant quarante-huit heures, aux rayons directs du soleil, sans qu'aucune action se fût manifestée. Il n'en est pas de même lorsqu'on fait passer du

chlore sec sur de l'hellénine chauffée au bain-marie; la substance, de fluide qu'elle est d'abord, s'épaissit peu à peu, en exhalant des vapeurs acides. Lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, par suite de la consistance visqueuse que prend la masse, et qu'on fait bouillir le résidu dans l'alcool ordinaire, on obtient une solution jaune qui, par le refroidissement, précipite des flocons jaunes. Ces derniers, bien lavés et séchés à 100° et dans le vide, ont présenté la composition suivante :

I. 0,255 de matière ont donné 0,455 acide carbonique et 0,129 eau.

II. 0,315 de matière ont donné 0,548 acide carbonique et 0,154 eau.

III. 0,400 de matière ont donné 0,598 chlorure d'argent.

IV. 0,206 ont fourni 0,312 chlorure d'argent.

C'est-à-dire :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone........	48,3	48,10	»	»
Hydrogène......	5,6	5,42	»	»
Chlore.........	»	»	36,9	37,3

Le calcul donne les nombres suivans :

30	at. de carbone.....	1146,6	48,6
20	d'hydrogène....	124,8	5,3
4	de chlore........	884,3	37,5
2	d'oxigène......	200,0	8,6
		2355,7	100,0

Ce composé peut s'exprimer de deux manières différentes ; ou bien, d'après M. Berzélius, comme un oxichlorure d'un carbure d'hydrogène $C^{30}\ H^{20}$:

$$[(C^{30} H^{20}) O^4 + (C^{30} H^{20}) Cl^4];$$

ou bien, suivant M. Dumas, comme un hydrochlorate de la molécule d'hellénine, dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de chlore :

$$C^{30} H^{18} Cl^2 O^2, H^2 Cl^2,$$

l'hydrochlorate d'hellénine étant représenté par :

$$C^{30} H^{20} O^2, H^2 Cl^2.$$

Or, l'expérience prouve que la manière de voir de M. Dumas est seule conforme à la vérité; car tous les hydrochlorates de cette espèce, traités par la potasse caustique, lui abandonnent la quantité d'acide chlorhydrique qui est en dehors de la molécule organique; de même, la plupart des chlorhydrates se décomposent déjà par la chaleur en acide chlorhydrique et corps chloré. On n'a qu'à se rappeler les chlorhydrates chlorés de la naphthaline, de la benzine, du gaz oléfiant, pour ne conserver plus aucun doute à cet égard. Le corps qui nous occupe est absolument dans ce cas : quand on le chauffe légèrement, il abandonne une grande quantité d'acide chlorhydrique sans se charbonner, en laissant pour résidu un corps chloré de consistance résinoïde. De même, si on le chauffe avec de la potasse caustique, il s'y dissout facilement, en la colorant en rouge jaunâtre; la liqueur renferme alors une quantité notable d'acide chlorhydrique, et les acides en précipitent des flocons rouges, résinoïdes, qui brûlent difficilement avec une flamme verte sur les bords, indice de la présence du chlore.

Ces faits sont une nouvelle preuve en faveur de deux propositions fondamentales de chimie organique, que M. Dumas a le premier signalées : ils sont entièrement conformes aux substitutions, et démontrent la constance des propriétés chimiques dans les corps dérivés d'un type par substitution. En effet, l'hellénine s'unit directement avec l'acide chlorhydrique ; l'hellénine chlorée par substitution reste combinée à l'acide hydrochlorique au moment où celui-ci prend naissance.

Si on ne laisse pas le chlore assez long-temps en contact avec l'hellénine, ce qui m'est arrivé lorsque je fis l'opération pour la première fois, on obtient un produit identique avec le précédent, sous le rapport des propriétés physiques et chimiques, contenant les mêmes proportions de carbone et d'hydrogène, mais renfermant moins de chlore.

I. 0,310 gr. de cette substance ont donné 0,596 acide carbonique et 0,156 eau.

II. 0,307 ont fourni 0,593 acide carbonique et 0,159 eau.

III. 0,246 ont donné 0,305 chlorure d'argent.

D'où l'on déduit la composition suivante :

	I.	II.	III.	Calcul.
C^{30}........	53,2	53,4	»	53,6
H^{20}........	5,6	5,8	»	5,7
Cl^{6}........	»	»	30,2	31,0
O^{4}........	»	»	»	9,7
				100,0

Quoique les nombres fournis par l'expérience s'accordent très bien avec la formule

$$C^{30} H^{20} Cl^{3} O^{2},$$

ou plutôt

$$C^{30} H^{18\ 1/2} Cl^{1\ 1/2}, H^{1\ 1/2} Cl^{1\ 1/2},$$

il est évident que l'action du chlore avait été incomplète.

Le chlorhydrate de chlorhellénine se présente à l'état sec sous forme d'une poudre jaune, de la consistance de la colophane pulvérisée, plus légère que l'eau. Quand on le chauffe légèrement, il entre en fusion et dégage de l'acide chlorhydrique, sans se charbonner; à une température plus élevée, il se décompose en laissant un résidu considérable de charbon. Il se dissout très facilement dans l'éther, qui l'abandonne par l'évaporation spontanée, sous la forme d'une masse jaune sale et visqueuse. Il est peu soluble dans l'alcool à froid : celui-ci précipite même la solution éthérée. Dans l'alcool bouillant, il se dissout plus facilement avec une couleur jaune, et s'en dépose en partie par le refroidissement. Il est insoluble dans l'eau et brûle difficilement avec une flamme verte sur les bords.

Pour avoir un produit qu'on puisse laver facilement, on verse goutte à goutte la solution alcoolique bouillante dans l'eau, où le chlorhydrate se précipite alors en flocons très légers.

L'acide sulfurique concentré le colore en cramoisi superbe, teinte que l'eau fait disparaître.

Lorsqu'on chauffe le chlorhydrate d'hellénine dans un tube avec de la chaux caustique, on obtient une grande quantité de naphtaline en paillettes parfaitement blanches, qui se condensent dans la partie froide du tube. Pour faire cette décomposition de la manière la plus

avantageuse, on procède comme s'il s'agissait de déterminer le chlore de la substance, et on adapte à la partie ouverte du tube à combustion un bouchon percé, de manière que les vapeurs aqueuses en sont absorbées, et que la naphtaline se condense sur les parois en cristaux parfaitement purs. Cette réaction s'explique facilement, en admettant que tout le chlore du chlorhydrate de chlorhellénine soit retenu par la chaux à l'état d'acide chlorhydrique et tout l'oxigène à l'état d'eau. En effet, en retranchant de 1 équivalent de chlorhydrate de chlorhellénine les élémens de 2 équivalens d'acide chlorhydrique et de 2 équivalens d'eau, on a les élémens de 3/4 d'équivalent de naphtaline :

$$C^{30} H^{20} Cl^{4} O^{2} - 2H^{2} Cl^{2} - 2H^{2} O = C^{30} H^{12} = 3/4 C^{40} H^{16}.$$

Cependant je ferai observer que la décomposition n'est peut-être pas aussi simple que l'indique cette équation ; car il reste toujours une grande quantité de charbon dans le tube à combustion, quelque soin qu'on prenne à ménager la chaleur.

Il résulte de ce qui précède que l'hellénine se comporte avec le chlore absolument comme la plupart des essences qui se combinent avec l'acide chlorhydrique, telles que l'essence de térébenthine, celle de citron, d'anis, etc. Le chlore enlève une certaine quantité d'hydrogène qu'il remplace par équivalens égaux ; l'acide chlorhydrique, au moment naissant, s'empare du corps chloré et produit ainsi un chlorhydrate de corps chloré parfaitement semblable au chlorhydrate de chlorocamphène, de chlorocitrène et de tant d'autres encore. En

poussant l'action plus loin que je ne l'ai fait, j'aurais probablement enlevé encore plus de 2 atomes d'hydrogène.

Action de l'acide phosphorique anhydre sur l'hellénine; hellénène.

En distillant un mélange d'acide phosphorique anhydre et d'hellénine, on obtient dans le récipient un liquide jaunâtre, plus léger que l'eau, d'une odeur faible, rappelant celle de l'acétone. Après l'avoir traité à plusieurs reprises par l'acide sulfurique fumant et par l'eau, pour le purifier de l'hellénine dont il est souillé, après l'avoir séché sur du chlorure de calcium et distillé à différentes fois, il présente enfin une composition constante.

I. 0,4005 ont donné 1,312 acide carbonique et 0,372 eau.

II. 0,203 du même produit redistillé ont donné 0,173 eau.

III. 0,300 d'une nouvelle portion provenant d'une préparation différente, ont fourni 0,9895 acide carbonique et 0,240 eau.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone......	90,58	»	91,20
Hydrogène....	10,37	9,4	8,87

Je regarde la dernière analyse comme la meilleure; car elle a été faite avec une substance que j'avais laissée long-temps en contact avec le chlorure de calcium, et distillée à plusieurs reprises.

La formule $C^{30}\,H^{16}$ s'accorde parfaitement avec la dernière analyse. Je suis convaincu que la matière employée pour les deux premières combustions n'avait pas été bien desséchée. En effet, le calcul conduit aux nombres suivans :

30 at.	de carbone.....	1146,7	91,8
16	d'hydrogène....	99,8	8,2
		1246,4	100,0

Ainsi l'hellénine..........	$C^{30}\,H^{20}\,O^{2}$
en perdant 2 atomes d'eau ..	$H^{4}\,O^{2}$
se transforme en hellénène..	$C^{30}\,H^{16}$

hydrogène carboné absolument analogue au camphène, au cétène, à l'amilène, etc.

Outre ce corps, il ne se forme pas d'autre produit par l'action de l'acide phosphorique anhydre.

Cet hydrogène carboné, à l'état pur, est liquide, incolore, plus léger que l'eau, d'une saveur âcre et d'une odeur faible rappelant celle de l'acétone; il brûle avec une flamme fuligineuse, et bout vers 200°; il tache le papier. A froid, l'acide sulfurique fumant est sans action sur lui, ce qui permet de s'en servir pour séparer l'hellénine que le produit brut a entraînée; lorsqu'on chauffe le mélange, il noircit. L'acide nitrique fumant le colore d'abord en rouge, puis en vert; par une addition d'eau, l'hellénène surnage, et ne paraît pas être altéré. Quand on le traite à chaud par de l'acide nitrique, il se résinifie.

Je regrette beaucoup de n'avoir eu assez de matière pour en prendre une densité de vapeur et pour étudier

d'une manière précise les produits de la décomposition de cet hydrogène carboné.

Conclusions.

En résumant ce qui vient d'être exposé dans ce mémoire, on est conduit à envisager l'hellénine comme une huile essentielle concrète, devant se ranger, en raison de ses propriétés chimiques, à côté du camphre ordinaire, de l'essence de menthe d'Amérique, de l'huile de pommes de terre, etc., qui, de leur côté, peuvent être considérés, d'après M. Dumas, comme de véritables alcools.

Voici les formules des composés dont il a été question :

$C^{30} H^{20} O^{2}$	hellénine.
$C^{30} H^{18} Cl^{2} O^{2}$	chlorhellénine.
$C^{30} H^{20} O^{2}, H^{2} Cl^{2}$	hydrochlorate d'hellénine.
$C^{30} H^{18} Cl^{2} O^{2}, H^{2} Cl^{2}$	hydrochlorate de chlorhellénine.
$C^{36} H^{18} (Az^{2} O^{4}) O^{2}$	nitrohellénine.
$C^{30} H^{20} O^{2} + S O^{3}$, aq	(?) acide sulfohellénique.
$C^{30} H^{16}$	hellénène.

Sur la Constitution des Sels organiques à Acides complexes, et leurs Rapports avec les Sels ammoniacaux;

PAR M. CHARLES GERHARDT.

A l'époque actuelle, où la chimie organique s'enrichit d'une foule de composés hypothétiques, il n'est peut-être pas sans intérêt de démontrer comment, à l'aide de quelques propositions bien simples, on parvient à les faire disparaître, tout en s'attachant rigoureusement à l'expérience. Sans vouloir discuter les inconvéniens ou les avantages que peuvent présenter les théories actuelles, qui s'appuient sur des corps supposés, nous pensons que la science ne perd jamais rien à se renfermer exclusivement dans les faits.

Il existe une série de corps extrêmement intéressans qui, par leur mode particulier de constitution, embarrassent beaucoup la théorie; les réactions bizarres qu'ils présentent ont suggéré aux savans un grand nombre d'hypothèses, qui, sans être précisément contradictoires entre elles, ne sont pourtant pas de nature à lever les difficultés que l'on rencontre dans l'étude de ces corps. Tout le monde connaît, en effet, les combinaisons nombreuses que l'on a découvertes, dans ces dernières années, en faisant agir certains acides, et particulièrement

l'acide sulfurique, sur des substances organiques indifférentes, combinaisons dans lesquelles rentrent un certain nombre d'élémens du corps réagissant, et qui tantôt se distinguent par des propriétés acides, tantôt conservent le caractère indifférent de la substance organique.

Jusqu'à présent, on n'a pas cherché à préciser les conditions dans lesquelles se forment les corps de l'une ou de l'autre espèce, ni à déterminer d'une manière conforme à l'expérience la constitution de ces produits et leurs rapports avec les matières qui leur ont donné naissance. Persuadés que nous sommes que ce sujet offre non seulement un intérêt spécial, mais qu'il peut servir encore à résoudre la question si souvent débattue de l'existence des oxides à radical d'hydrogène carboné, analogues aux oxides métalliques, nous avons essayé d'analyser les faits qui sont bien établis à cet égard. Les considérations auxquelles nous sommes arrivés, démontrent clairement, d'un côté, le rapport intime qui existe entre les sels ammoniacaux et les sels formés par des acides complexes, de l'espèce de ceux dont nous venons de parler, et de l'autre côté, la connexion des composés connus sous le nom d'amides avec les substances indifférentes résultant de l'action des acides sur des matières organiques indifférentes; enfin, l'ensemble et la netteté des faits nous ont conduits à rejeter l'existence de tous les composés hypothétiques, dont la théorie actuelle est obligée de s'étayer.

Des substances indifférentes formées par l'action de certains acides sur des substances organiques indifférentes.

M. Mitscherlich a fait voir qu'en faisant agir de l'acide azotique sur de la benzine

$$C^{24} H^{12},$$

dont la molécule représente 4 volumes de vapeur (1), on obtient de la nitrobenzine

$$C^{24} H^{10} (Az^2 O^4),$$

dont la molécule représente également 4 volumes de vapeur (2). Le produit n'est donc autre chose que de la benzine, à laquelle 1 équivalent d'hydrogène a été enlevé par 1 équivalent d'oxigène de l'acide azotique pour former de l'eau, et remplacé par le reste des élémens de l'acide désoxidé, c'est-à-dire par $Az^2 O^4$. Ce n'est pas de l'acide hypoazotique qui s'est substitué à l'hydrogène enlevé, mais le restant des élémens du corps réagissant, c'est-à-dire les élémens $Az^2 O^4$ sous une forme particulière telle que la molécule primitive du corps organique n'en a pas été altérée; car, comme le prouve l'expérience, le produit est indifférent, et représente 4 volumes de vapeur, comme la benzine elle-même.

Il faut bien se garder de confondre les substitutions de

---

(1) Densité trouvée, 2,77; calculée, $\frac{10,939}{4} = 2,73$.

(2) Densité trouvée, 4,35; calculée, $\frac{17,164}{4} = 4,29$.



cette nature avec les déplacemens que nous observons dans la décomposition des sels ; ce sont deux modes de combinaison tout-à-fait distincts : car, dans une combinaison saline, un oxide en chasse un autre du même ordre, et se met à sa place. Rien de pareil n'a lieu dans les substitutions d'un corps simple par un corps composé : ce dernier n'expulse pas le corps simple pour en prendre la place, mais la substitution est toujours précédée de la séparation d'un corps très simple, tel que l'eau, formé aux dépens d'un des élémens du corps réagissant et d'un des élémens du corps soumis à son action ; ce sont les élémens restans de l'un et de l'autre corps qui demeurent alors unis, c'est-à-dire les élémens restans du corps réagissant se substituent à l'élément enlevé de la matière organique.

Une ressemblance de formules plutôt qu'une analogie de réaction a conduit certains chimistes à classer les corps de l'espèce de la nitrobenzine parmi les sels, en les envisageant comme des nitrites d'un oxide inconnu ayant pour radical un hydrogène carboné inconnu, dans lesquels ni l'acide ne pouvait être déplacé par un autre acide, ni la base par une autre base, comme on peut le faire avec tous les sels. Ce point devient encore plus frappant, si l'on se rappelle les deux composés qui résultent de l'action de l'acide azotique sur la naphtaline,

$$C^{40} H^{16},$$

où l'on obtient comme premier produit la nitronaphtaline (nitronaphtalase de Laurent),

$$C^{40} H^{14} (Az^2 O^4) (1),$$

et comme second produit la binitronaphtaline (nitronaphtalèse de Laurent),

$$C^{40} H^{12} (Az^4 O^8) (2).$$

Dans le premier corps, l'équivalent d'acide azotique a enlevé 1 équivalent d'hydrogène pour former 1 équivalent d'eau, et dans le second, 2 équivalens d'acide azotique ont enlevé 2 équivalens d'hydrogène pour former 2 équivalens d'eau; tandis que dans l'un et l'autre cas, le restant des élémens est demeuré en combinaison. La nitronaphtaline et la binitronaphtaline sont, l'une et l'autre, de la naphtaline, dont la molécule renferme, à la place de 1 ou de 2 équivalens d'hydrogène, non pas 1 ou 2 équivalens d'acide hypoazotique, mais $Az^2 O^4$ ou $Az^4 O^8$ sous une forme particulière, et dans le même état que dans la nitrobenzine.

Il eût été inutile de discuter ce point, car le plus grand nombre des chimistes français, et notamment ceux qui ont eu le bonheur d'assister aux leçons de M. Dumas, sont d'accord avec ce qui vient d'être dit, si des savans illustres de l'étranger ne professaient une opinion diamétralement opposée. Il nous importait, du reste, de poser d'abord d'une manière précise les faits d'où nous sommes partis pour arriver à la connaissance de la constitution des acides complexes appartenant à l'espèce de l'acide sulfovinique, et pour saisir la véri-

(1) C'est le nitrite d'oxide d'icodécatesséryle de M. Berzélius.

(2) D'après M. Berzélius, nitrite d'oxide de décahexyle.

table nature des éthers composés ordinaires et des substances remarquables, telles que l'uréthane, l'éther chloroxicarbonique, l'éther cyanique, qui au premier abord semblent faire exception aux règles générales.

Après avoir approuvé ce qui précède sur la constitution de la nitrobenzine, on est obligé d'envisager de la même manière les produits auxquels l'acide sulfurique donne naissance, et dont la sulfobenzine

$$C^{24} H^{10} (SO^2),$$

dérivée de $C^{24} H^{12}$, forme le type. Il n'est donc pas besoin de nous y arrêter.

Si les principes que nous venons d'énoncer sont vrais pour des corps non oxigénés, l'expérience prouve d'une manière irrécusable qu'ils le sont également pour des substances qui renferment de l'oxigène dans leur molécule. En effet, l'hydrure de salicyle,

$$C^{28} H^{12} O^4,$$

traité par l'acide azotique, donne, d'après M. Piria, la nitrosalicide

$$C^{28} H^{10} (Az^2 O^4) O^4,$$

corps dont les propriétés chimiques se confondent avec celles du type dont il est dérivé. Nous pouvons encore citer la coumarine (stéaroptène de la fève de tonka), matière tout-à-fait indifférente, qui, d'après les analyses récentes de M. Delalande, est composée de

$$C^{36} H^{14} O^4,$$

et qui par la même action se transforme en une autre matière tout-à-fait indifférente, la nitrocoumarine

$$C^{36}\,H^{12}\,(Az^{2}\,O^{4})\,O^{4}.$$

Personne ne voudra certainement envisager ces substances comme des nitrites ou des nitrates, quoique leurs formules puissent se prêter à une telle expression; ce sont tout simplement une molécule d'hydrure de salicyle ou une molécule de coumarine, dans laquelle, à la place de 1 équivalent d'hydrogène, s'est substitué $Az^{2}\,O^{4}$, c'est-à-dire le reste des élémens de l'acide azotique désoxidé.

Les hydrogènes carbonés et les substances organiques ternaires contenant de l'oxigène suivent donc absolument les mêmes lois de substitution. Faisons maintenant abstraction de toute hypothèse sur la constitution de l'alcool ou de l'esprit de bois, pour ne nous en tenir qu'aux faits; ne nous occupons pas de la question si l'alcool est un hydrate d'oxide d'éthyle ou un bihydrate d'éthérène, et ne considérons que la composition empyrique de ces corps, telle que la donne l'analyse. L'esprit de bois s'exprime alors par

$$C^{4}\,H^{8}\,O^{2}.$$

Ce corps est indifférent, et sa molécule représente 4 volumes de vapeur; en faisant agir sur lui de l'acide sulfurique, on obtient un nouveau corps indifférent, qui ne précipite pas les sels de baryte :

$$C^{4}\,H^{6}\,(SO^{2})\,O^{2}.$$

L'acide acétique produit le composé

$$C^{4}\,H^{6}\,(C^{4}\,H^{6}\,O^{2})\,O^{2},$$



doué des mêmes propriétés que l'esprit de bois, et présentant 4 volumes de vapeur; enfin, l'acide benzoïque ou le chlorure de benzoïle donne naissance au corps

$$C^4 H^6 (C^{28} H^{10} O^2) O^2,$$

également indifférent, ne précipitant pas les sels de fer comme les benzoates, et présentant aussi 4 volumes de vapeur.

En présence de faits aussi positifs, que nous pourrions encore multiplier, il est impossible de nier que, pour tous ces produits, l'action des acides sur l'esprit de bois a été la même que celle que nous avons discutée pour les hydrogènes carbonés et les substances organiques oxigénées. Ces éthers composés, ou plutôt ces alcools (esprits de bois) dérivés, ne renferment pas de l'acide sulfureux, ou de l'acide acéteux $C^8 H^6 O^2$, ou le radical benzoïle qui se serait substitué à l'hydrogène enlevé, mais ils contiennent le *restant* des élémens de l'acide, qui a cédé 1 équivalent d'oxigène à 1 équivalent d'hydrogène de l'esprit de bois pour former de l'eau. Ces élémens de l'acide, qui demeurent unis au restant des élémens de la substance organique, s'y trouvent sous une forme particulière, identique avec celle qu'occupe SO^2 ou $Az^2 O^4$ dans la sulfonaphtaline ou la nitronaphtaline. Quelle est cette forme, nous ne pouvons le dire; mais nous pouvons affirmer que cette forme n'est pas celle que présente l'acide sulfureux ou l'oxide de plomb dans le sulfite de plomb, et, pour l'en distinguer, nous l'appelons *forme de substitution*. En chimie, nous déterminons la forme d'un composé, non pas par elle-même, mais en la comparant à une autre, en l'en distinguant. Ainsi, rien ne nous

prouve, et jamais nous ne parviendrons à le démontrer mathématiquement, que dans les sels, l'acide et la base soient groupés l'un à côté de l'autre sous la forme que nous leur prêtons sur le papier; mais comme cette manière d'exprimer les sels en dénote le plus clairement le caractère fondamental, c'est-à-dire le déplacement des deux termes par d'autres du même ordre, *suivant leur affinité et leur solubilité,* elle est la plus naturelle et la plus facile à saisir. Dans le sulfate de potasse, la baryte occasionne la formation du sulfate de baryte en déplaçant la potasse; dans le sulfate d'oxide de méthyle, elle ne fait rien, quoique la baryte se dissolve très bien dans l'esprit de bois, et que le sulfate de baryte y soit tout aussi insoluble que dans l'eau. Ce n'est qu'en décomposant le produit, *en lui ramenant les élémens qu'on avait dégagés,* que la molécule esprit de bois et l'acide sulfurique se régénèrent, et alors seulement la baryte occasionne un précipité. Cette recomposition de la molécule primitive se fait au moyen d'une base *hydratée* (1), par la potasse caustique, qui, comme nous l'avons fait voir dans une note publiée dans le Répertoire de chimie (2), engendre des acides en agissant sur les substances organiques, toujours avec le concours des élémens de l'eau.

La vérité de ce qui vient d'être avancé devient encore plus manifeste si l'on se rappelle la composition et les propriétés chimiques de l'éther cyanique, qui figure

---

(1) La baryte anhydre ne le fait pas, quoiqu'elle se dissolve très bien dans l'esprit de bois.

(2) Sur la formule rationnelle de l'acide tartrique, t. v. Nov. 1838.

comme une anomalie dans les traités de chimie. En effet, on le représente comme du bicyanurate d'oxide d'éthyle $3AeO + 2Cy^6O^3 + 6Aq$ (Liebig), et pourtant il n'est pas acide comme le bisulfate d'oxide d'éthyle ou le bisulfate d'oxide de méthyle, etc., et ne se combine pas avec d'autres bases comme ces derniers; il se forme lorsqu'on fait passer dans de l'alcool anhydre les vapeurs provenant de la distillation de l'acide cyanurique, et présente la composition

$$C^{16} H^{14} Az^4 O^8.$$

Or, les vapeurs d'acide cyanique hydraté qui se produisent quand on distille l'acide cyanurique, sont composées de

$$C^4 Az^2 O^2 H^2,$$

où de $C^8 Az^4 O^4 H^4$; en les faisant agir sur

$$C^8 H^{12} O^2,$$

1 équivalent d'hydrogène de celui-ci est enlevé par 1 équivalent d'oxigène de l'acide réagissant pour former de l'eau, tandis que le *restant* des élémens de l'acide demeure combiné au restant de la molécule alcool, et l'on a ainsi le corps

$$C^8 H^{10} (C^8 Az^4 O^3 H^4) O^2,$$

parfaitement indifférent, comme le type dont il est dérivé. En lui ramenant les élémens qui s'en sont dégagés, c'est-à-dire en le traitant par de la potasse *hydratée*, on régénère le type et l'acide qui reste uni avec la potasse.

A cette occasion, il convient de dire quelques mots

sur l'éther chloroxicarbonique et l'uréthane, deux composés dérivés de l'alcool, qui embarrassent singulièrement la théorie actuelle des éthers, en ce qu'ils ne régénèrent pas de l'alcool quand on les traite par de la potasse hydratée. Si l'on a bien saisi ce qui a été établi précédemment, sur la manière dont se font les substitutions par les corps composés et sur la possibilité de régénérer un type primitif, on concevra facilement qu'il est impossible que l'éther chloroxicarbonique et l'uréthane, traités par de la potasse *hydratée*, comme les autres éthers composés, reproduisent de l'alcool, et qu'il faut employer d'autres moyens pour arriver à ce but. En effet, l'éther chloroxicarbonique se forme lorsqu'on fait réagir du gaz chloroxicarbonique

$$C^4 O^2 Cl^4$$

sur l'alcool; le produit

$$C^8 H^{10} (C^4 O^2 Cl^2) O^2$$

est indifférent comme l'alcool, et présente 4 volumes de vapeur comme lui (1); mais il y a cette différence entre la formation de l'éther chloroxicarbonique et celle des autres éthers composés, que le corps réagissant a cédé 1 équivalent de *chlore*, qui, avec 1 équivalent d'hydrogène de l'alcool, a formé de l'acide chlorhydrique, tandis que dans les autres éthers l'acide réagissant cède 1 équivalent d'oxigène, qui produit de l'eau avec 1 équivalent d'hydrogène du type soumis à son action, eau qui est ramenée par l'action de la potasse *hydratée* et qui régénère ainsi le type primitif. Or, la potasse hydratée ne

(1) M. Dumas.

ramène pas de l'acide chlorhydrique au corps dérivé, et voilà la raison pour laquelle l'éther chloroxicarbonique ne régénère pas de l'alcool sous l'influence de cet agent.

Nous dirons la même chose sur l'uréthane, qui se produit lorsqu'on fait agir de l'ammoniaque sur le corps précédent; car celle-ci cède 1 équivalent d'hydrogène qui, avec 1 équivalent de chlore de l'éther chloroxicarbonique, forme de l'acide chlorhydrique, tandis que le restant des élémens de l'ammoniaque demeure uni, sous forme de substitution, au restant de la molécule d'éther chloroxicarbonique

$$C^8 H^{10} [C^4 O^2 (Az^2 H^4)] O^2;$$

et ce qui le prouve d'une manière incontestable, c'est que l'uréthane est indifférente, comme l'éther chloroxicarbonique, comme l'alcool, et que sa molécule représente 4 volumes de vapeurs, comme le type dont elle est dérivée (1).

La nature du raisonnement, qui va être développé dans le chapitre suivant sur la constitution des acides complexes, a nécessité les détails dans lesquels nous sommes entrés; car il fallait d'abord démontrer par des faits précis, indépendans de toute hypothèse, comment, dans une substance organique quelconque, un corps composé peut se substituer à un corps simple, sans en changer la nature chimique. Il sera loisible aux personnes qui regardent l'alcool comme l'hydrate de l'éther, de créer des formules rationnelles pour les corps dont nous venons de discuter les caractères; cependant, quelles que soient les

---

(1) M. Dumas.

hypothèses qu'elles pourraient tenter à ce sujet, la vérité des faits suivans ne saurait être révoquée en doute.

I. Il existe une autre forme de combinaison que la forme que présentent dans les sels les acides et les bases, c'est celle dont M. Dumas a le premier signalé l'existence et qui porte le nom de *forme de substitution*. Le caractère fondamental auquel on reconnaît la forme saline consiste dans l'éliminabilité directe des deux termes de la combinaison par un autre terme du même ordre, suivant son attraction ou sa solubilité; la substitution résulte, au contraire, en vertu de l'enlèvement d'un élément d'un composé appelé *type*, par un autre corps simple, qui agit isolément comme le chlore ou le brôme à l'état libre, ou qui agit en se séparant d'un corps composé quelconque; enlèvement dont le résultat final est, d'un côté, la production d'un composé très simple, tel que l'eau, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, etc.; et de l'autre, la formation d'un corps *dérivé par substitution* du type sur lequel l'action a eu lieu, et qui présente la même molécule et les mêmes caractères chimiques que celui-ci.

II. Si le corps réagissant est un corps simple à l'état libre, la substitution du corps enlevé se fait, d'après M. Dumas, équivalent par équivalent; si c'est, au contraire, un corps composé, *l'élément enlevé est remplacé par les élémens restans du corps réagissant*. Les faits, que nous avons analysés précédemment, démontrent ce dernier point d'une manière rigoureuse.

III. Lorsqu'on ramène au corps dérivé par substitution les élémens du corps qui s'en sont séparés, on peut régénérer le type primitif et le corps qu'on avait fait agir sur lui.

Voici, en résumé, les différens modes de substitution par l'action des corps composés qu'on a observés jusqu'à ce jour :

Nom du corps réagissant.	Élément qui se sépare du corps organique en réaction.	Produit qui se dégage.	Élémens qui restent unis dans le corps dérivé par substitution.	Exemples.
Acide sulfurique.	H	Eau.	$S\ O^2$.	Sulfobenzine, sulfate neutre de méthylène, sulfonaphtaline.
Acide azotique.	H	Eau.	$Az^2\ O^4$.	Nitrobenzine, nitrate de méthylène, nitrocoumarine.
Acide cyanique.	H	Eau.	$C^8\ Az^4\ O^3\ H^4$.	Éther cyanique.
Acide acétique.	H	Eau.	$C^8\ H^6\ O^2$.	Éther acétique, acétate d'amilène.
Acide formique.	H	Eau.	$C^4\ H^2\ O^2$.	Éther formique.
Acide benzoïque.	H	Eau.	$C^{28}\ H^{10}\ O^2$.	Éther benzoïque.
Acide oxalique.	H	Eau.	$C^4\ O^2$.	Éther oxalique.
Ammoniaque.	O	Eau.	$Az^2\ H^4$.	Succinamide.
Id.	O	Eau.	Az^2.	Hydrobenzamide.
Id.	Cl	Acide chlorhydrique.	$Az^2\ H^4$.	Benzamide, uréthane.
Acide chloroxicarbonique.	H	Id.	$C^4\ O^2\ Cl^2$.	Éther chloroxicarbonique.
Chlorure de benzoïle.	H	Id.	$C^{28}\ H^{10}\ O^2$.	Benzamide.
Acide sulfhydrique.	Cl	Id.	S.	Éthers sulfurés de M. Malagutti, sulfure d'éthyle de M. Regnault.
Acide sulfocarbonique.	H	Acide sulfhydrique.	$C^2\ S$.	Acide xanthique.

Des substances acides formées par l'action de certains acides sur des matières organiques indifférentes.

La manière dont on envisage aujourd'hui la constitution des acides de l'espèce de l'acide sulfovinique ne présente rien de régulier; car tantôt on y admet l'existence de l'acide hyposulfurique, tantôt celle de l'acide sulfurique; tantôt la capacité de saturation des acides qui doivent y préexister est restée la même, tantôt elle se trouve modifiée, sans que des données précises nous accusent les circonstances auxquelles il faut attribuer ces anomalies. Cependant rien n'est plus aisé que de s'en rendre compte; on n'a qu'à s'en tenir à l'expérience: c'est ce que nous allons essayer dans la discussion qui va suivre.

M. Kane (1) a trouvé qu'en traitant de l'essence de térébenthine

$$C^{40}\,H^{32}$$

par de l'acide sulfurique concentré et saturant le produit par du carbonate de chaux, on obtient un sel de chaux, dont la composition s'exprime exactement par

$$C^{40}\,H^{32}.\,SO^{3},\,Ca\,O.$$

L'acide sulfurique a donc incorporé dans sa molécule un corps indifférent, un corps qui n'est pas un oxide métallique, sans que sa capacité de saturation en ait été modifiée. L'essence de térébenthine ne se trouve pas

(1) Répertoire de Chimie, 2e série, t. 1.

dans ce sel dans le même état que la chaux ; car celle-ci peut être déplacée directement par un autre oxide métallique, tandis que l'essence reste constamment unie à l'acide.

Le même chimiste a en outre observé que l'acétone

$$C^6 H^6 O = C^{12} H^{12} O^2,$$

sous l'influence directe de l'acide sulfurique, donne naissance à deux acides dont les sels de chaux s'expriment par les formules :

$$C^6 H^6 O. SO^3, Ca O,$$
$$\text{et } C^{12} H^{12} O^2. SO^3, Ca O.$$

Ainsi la même action a eu lieu que dans le cas précédent, seulement il s'est formé deux produits ; dans l'un, l'acide sulfurique s'est uni au double de la quantité de substance indifférente dont il s'est emparé dans l'autre ; mais ceci nous importe peu pour ce que nous avons à démontrer, car la capacité de saturation de l'acide sulfurique est restée intacte.

Enfin, M. Mitscherlich s'est convaincu qu'en dissolvant la sulfobenzine

$$C^{24} H^{10} (SO^2)$$

dans l'acide sulfurique concentré, on obtient un corps acide dont le sel de cuivre s'exprime par

$$C^{24} H^{10} (SO^2). SO^3, Ca O.$$

Voilà donc trois expériences directes qui prouvent que l'*acide sulfurique peut s'unir à des corps qui ne sont pas des oxides métalliques, sans les décomposer*

et sans changer de capacité de saturation. Quelle forme prennent ces corps en entrant dans la constitution de l'acide sulfurique? nous l'ignorons; mais ce qui est positif, c'est que cette forme n'est ni la forme binaire (1), car le produit n'offre pas le caractère de déplacement des sels; ni la forme de substitution, car il ne s'est séparé aucun élément de l'acide sulfurique ni du corps indifférent, et il ne s'est rien substitué ni au corps indifférent ni à l'acide sulfurique; il faut donc que ce soit une forme particulière de combinaison chimique, et pour la distinguer des deux autres, nous la désignerons sous le nom de *forme d'accouplement.*

Ainsi l'on dira que l'acide sulfurique, et comme lui un grand nombre d'autres acides oxigénés peuvent *s'accoupler* avec des corps qui ne sont pas des oxides métalliques, et particulièrement avec des substances organiques indifférentes, lesquelles modifient seulement les propriétés de ces acides sans les saturer, c'est-à-dire sans en altérer la capacité de saturation. L'acide sulfobenzinique est donc de l'acide sulfurique uni par accouplement à de la sulfobenzine, que nous appellerons la *substance copulative* ou la *copule.*

La propriété caractéristique des sels dont les acides sont affectés d'une copule (et nous comprenons également sous le nom de sels les hydrates de ces acides) est qu'ils sont moins stables que les sels exempts de copule dont ils dérivent, qu'on y observe la même capacité de saturation pour l'acide que dans ceux-ci, et qu'enfin, lorsqu'ils se dissocient, l'acide primitif reparaît, s'il est

(1) Celle que présentent les bases et les acides dans les sels.

lui-même assez stable, tandis que la copule s'en sépare tantôt sans altération, tantôt en se décomposant.

D'après cela, et dans le sens des substitutions telles que nous les avons exposées plus haut, il est facile de comprendre que l'acide sulfométhylique n'est autre chose que de l'acide sulfurique affecté de la copule

$$C^4 H^6 (SO^2) O^2,$$

c'est-à-dire sulfate neutre de méthylène, et qu'il doit s'exprimer par

$$C^4 H^6 . (SO^2) O^2 . SO^3, \text{aq}.$$

En décomposant par la chaleur les sulfométhylates à base d'alcali, la copule s'en sépare sans altération, tandis qu'on a pour résidu des sulfates.

En suivant l'analogie, il faudra considérer l'acide sulfovinique comme de l'acide sulfurique affecté de la copule $C^8 H^{10} (SO^2) O^2$ (sulfate neutre d'oxide d'éthyle) :

$$C^8 H^{10} (SO^2) O^2 . SO^3, \text{aq}.$$

Par l'action de la chaleur, la copule s'en sépare, tandis qu'il reste du sulfate d'eau; mais, au moment de se dégager, la copule éprouve une altération subséquente; car, comme on sait, on n'obtient pas du sulfate neutre d'oxide d'éthyle, mais de l'éther; ce qui prouve que le premier ne peut pas exister à cette température et qu'il se décompose en des matières plus stables, capables d'y résister, c'est-à-dire en éther et acide sulfurique :

$$C^8 H^{10} (SO^2) O^2 = C^8 H^{10} O + SO^3.$$

L'éther se forme absolument de la même manière que



se produisent, par exemple, les acides pyrogénés par la distillation de certains acides non volatils; l'uramile par l'ébullition du thionurate d'ammoniaque, etc., c'est-à-dire, en vertu du principe que, lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur un corps quelconque incapable d'y résister, ce dernier se décompose en des produits de plus en plus simples, indécomposables à la température de leur formation (1).

Il faut bien se garder de confondre les phénomènes d'accouplement avec les substitutions, qui n'ont aucun rapport avec eux. En effet, dans le sulfotérébate de chaux, l'essence de térébenthine ne remplace aucun élé-

---

(1) Cette décomposition de la copule $C^8\ H^{10}\ (S\ O^2)\ O^2$ en produits de plus en plus simples, suivant le degré de température ou l'énergie de l'action, explique d'une manière frappante les différens produits connus sous le nom d'huile de vin pesante et d'huile de vin légère, que l'on obtient comme résidu dans la préparation de l'éther; on voit en effet comment il s'en sépare successivement de l'eau et de l'acide sulfurique, car en doublant la formule de la copule, on a :

$$C^{16}\ H^{20}\ (S^2\ O^4)\ O^4,$$

qui, en perdant 1 équivalent, donne l'huile de vin pesante (le sulfate neutre d'oxide d'éthyle et d'éthérole de M. Liebig).

$$C^{16}\ H^{18}\ (S^2\ O^4)\ O^3;$$

en perdant encore 1 équivalent d'eau, il se transforme en sulfate neutre de Sérullas :

$$C^{16}\ H^{16}\ (S^2\ O^4)\ O^2.$$

Enfin le produit final est un hydrogène carboné qui s'est formé par suite de la séparation de 2 équivalens d'acide sulfurique des élémens de ce dernier corps :

$$C^{16}\ H^{16}.$$

L'esprit de bois ne donne pas ces différens produits, car la copule de l'acide sulfométhylique est assez stable.

ment de l'acide sulfurique ; dans l'acide formobenzoïlique

$$C^{28}\,H^{12}\,O^{2}.\ C^{4}\,H^{2}\,O^{3},\ aq.$$

l'essence d'amandes amères ne remplace aucun élément de l'acide formique, comme c'est le cas pour l'acide chlorosulfurique ou l'acide chloracétique, où 1 équivalent de chlore remplace 1 équivalent d'oxigène, ou bien 3 équivalens de chlore remplacent 3 équivalens d'hydrogène. C'est probablement parce qu'on a confondu ces deux modes de combinaison, que l'on a envisagé d'une manière si arbitraire la constitution des acides organiques complexes.

Nous citerons encore un exemple qui prouve comment la capacité de saturation est exactement conservée lorsque deux oxacides s'unissent, par exemple l'acide benzoïque et l'acide sulfurique. En effet, l'acide sulfobenzoïque sature 2 équivalens de base, c'est-à-dire 1 équivalent pour l'acide benzoïque et 1 pour l'acide sulfurique, et se représente par :

$$C^{28}\,H^{8}\,(SO^{2})\,O^{3}.\ SO^{3},\ 2\,H^{2}O.$$

Cependant, dans l'acide sulfobenzoïque, il n'y a plus d'acide benzoïque, mais un corps dérivé de ce dernier par substitution.

L'acide sulfobenzoïque n'appartient pas au groupe de corps dont nous nous occupons ; il fait partie de la famille des *acides conjugués* de M. Dumas. Nous n'en avons fait mention que pour faire ressortir davantage la constance de la capacité de saturation des acides. Tout ce que nous avons voulu démontrer est que les acides oxigénés peuvent s'unir à des corps indifférens sans que ceux-ci les sa-

turent. Il résulte de ce point un autre fait extrêmement important pour toute la chimie : c'est que *lorsqu'un acide oxigéné s'unit à un composé qui n'est pas un oxide métallique, le produit de la combinaison n'est pas un sel;* car, dans les sels oxigénés, l'oxigène de la base doit être dans un certain rapport *constant* avec l'oxigène de l'acide. En effet, ne savons-nous pas que l'acide sulfurique anhydre et l'acide sulfureux anhydre se combinent avec l'ammoniaque sèche, et que le produit ne présente pas les caractères des sels? C'est que l'ammoniaque n'est pas un oxide métallique, pas plus que la sulfobenzine ou l'essence de térébenthine, et l'acide oxigéné peut seulement s'*accoupler* avec ces corps sans former des sels.

Les phénomènes ne sont plus les mêmes pour les acides non oxigénés ; car ceux-ci, tels que l'acide chlorhydrique, se combinent directement avec les corps qui ne sont pas des oxides métalliques, comme l'ammoniaque ou l'essence de térébenthine ; aussi ne s'*accouplent*-ils pas avec eux, car on ne connaît jusqu'à présent aucun composé qui soit analogue aux acides oxigénés affectés de copules, tels que les acides sulfonaphtalique, phosphovinique, arséniovinique, oxalovinique, etc. De même, les acides oxigénés ne s'accouplent-ils qu'avec des corps qui ne sont pas des oxides métalliques et forment des sels avec les oxides métalliques, tandis que les hydracides semblent présenter les phénomènes inverses, c'est-à-dire ils s'unissent directement avec les substances qui ne sont pas des oxides métalliques et se décomposent avec les xoides métalliques.

Une autre conséquence découle encore des faits que nous venons d'énoncer, c'est que les corps indifférens et

oxigénés du règne organique ne sont pas des oxides d'un hydrogène carboné radical *analogues aux oxides métalliques* basiques ; mais que ce sont des corps indifférens de la classe du protoxide ou du deutoxide d'azote, des types ternaires auxquels on peut enlever de l'hydrogène, de l'oxigène, ou enfin un élément quelconque, et le remplacer par un corps simple ou un corps composé, sans que ces types cessent d'exister, c'est-à-dire sans qu'ils changent de molécule ou cessent d'être indifférens.

Dans le chapitre suivant, où nous appliquerons aux sels ammoniacaux les principes de la combinaison par accouplement, on trouvera une nouvelle confirmation de ce qui vient d'être avancé.

De la connexion des sels ammoniacaux avec les sels à acides organiques complexes.

Si l'on a bien saisi ce que nous avons exposé dans le chapitre précédent sur les phénomènes d'accouplement, on pourra remonter aisément à la cause de ce mode de combinaison. C'est, en effet, à la constance du rapport de l'oxigène de l'acide avec l'oxigène de la base dans les oxisels que nous devons l'attribuer, constance qui n'admet pas qu'un des termes du sel soit déplacé par un corps qui ne renferme pas la même quantité d'oxigène *sous la même forme*. Ce fait étant vrai pour l'acide oxigéné, il le doit être également pour la base oxigénée : aussi l'expérience l'a-t-elle pleinement confirmé.

Nous savons que tous les sels oxigénés à base d'ammoniaque renferment 1 équivalent d'eau que l'on ne peut

en chasser sans détruire la combinaison; d'après M. Liebig, les sels oxigénés à base d'amméline et de mélamine, les sels de platine de M. Gros; suivant M. Regnault, les sels oxigénés à base d'urée et d'alcaloïdes végétaux, contiennent également 1 équivalent d'eau qui est nécessaire à la constitution de ces sels. D'après MM. Dumas et Péligot, le nitrate de cannelle retient 1 atome d'eau, celui de camphre également; enfin, d'après nos propres expériences, la plupart des huiles essentielles se combinent directement avec l'acide sulfurique hydraté, tandis que l'acide anhydre les décompose. Dans tous ces composés, la capacité de saturation est rigoureusement conservée; mais ce n'est ni l'ammoniaque, ni l'urée, ni l'essence de cannelle, ni le camphre, ni la mélamine, etc., qui saturent l'acide, mais c'est *l'oxide d'hydrogène* qui est accouplé avec ces corps, de la même manière que ce n'est ni la sulfobenzine, ni l'essence de térébenthine, qui saturent les bases, mais l'acide sulfurique uni par accouplement à ces derniers corps. Ainsi le sulfotérébate de chaux se représente par :

$$C^{40} H^{32}. SO^3, Ca O,$$

et le sulfate d'ammoniaque par :

$$SO^3, H^2 O. Az^2 H^6;$$

le nitrate de cannelle par :

$$Az^2 O^5, H^2 O. C^{36} H^{16} O^2.$$

Dans les acides viniques, l'acide est affecté d'une copule et se trouve combiné à de l'eau, tandis que, dans les sels à base d'ammoniaque, d'urée, etc., l'acide est exempt de copule et se trouve uni à de l'oxide d'hydrogène affecté

d'une copule : voilà pour quelle raison ces derniers sels ne réagissent pas acides comme le sulfovinate d'eau ; car la copule a modifié les propriétés de l'eau absolument comme elle modifie les propriétés de l'acide sulfurique dans le sulfovinate d'eau. Dans l'un et l'autre cas, la base ou l'acide affecté d'une copule ne peut être déplacé sans cette copule par une autre base ou un autre acide simple ou accouplé, pour donner naissance à un nouveau sel ; ainsi en décomposant de l'oxalate d'urée par du nitrate de chaux, c'est-à-dire

$$C^4 O^3, H^2 O. C^4 O^2 Az^4 H^8$$
$$\text{par } Az^2 O^5, Ca O,$$

on obtient

$$C^4 O^3, Ca O$$
$$Az^2 O^5, H^2 O. C^4 O^2 Az^4 H^8,$$

absolument comme en décomposant du sulfovinate de plomb par de l'oxalate de potasse :

$$C^8 H^{10} (SO^2) O^2. SO^3, Pb O$$
$$C^4 O^3, KO ;$$

on obtient :

$$C^8 H^{10} (SO^2) O^2. SO^3, KO$$
$$C^4 O^3, Pb O.$$

Le sulfovinate d'ammoniaque, par exemple, est un sel où l'acide et la base sont l'un et l'autre affectés d'une copule et se représente par :

$$C^8 H^{10} (SO^2) O^2. SO^3, H^2 O. Az^2 H^6.$$

Si dans les sels ammoniacaux on veut admettre l'existence de l'ammonium, il faut, par la même raison, créer pour l'urée, l'ammÉline, les alcaloïdes, etc., etc., enfin

en chasser sans détruire la combinaison; d'après M. Liebig, les sels oxigénés à base d'amméline et de mélamine, les sels de platine de M. Gros; suivant M. Regnault, les sels oxigénés à base d'urée et d'alcaloïdes végétaux, contiennent également 1 équivalent d'eau qui est nécessaire à la constitution de ces sels. D'après MM. Dumas et Péligot, le nitrate de cannelle retient 1 atome d'eau, celui de camphre également; enfin, d'après nos propres expériences, la plupart des huiles essentielles se combinent directement avec l'acide sulfurique hydraté, tandis que l'acide anhydre les décompose. Dans tous ces composés, la capacité de saturation est rigoureusement conservée; mais ce n'est ni l'ammoniaque, ni l'urée, ni l'essence de cannelle, ni le camphre, ni la mélamine, etc., qui saturent l'acide, mais c'est *l'oxide d'hydrogène* qui est accouplé avec ces corps, de la même manière que ce n'est ni la sulfobenzine, ni l'essence de térébenthine, qui saturent les bases, mais l'acide sulfurique uni par accouplement à ces derniers corps. Ainsi le sulfotérébate de chaux se représente par :

$$C^{40} H^{32}. SO^3, Ca O,$$

et le sulfate d'ammoniaque par :

$$SO^3, H^2 O. Az^2 H^6;$$

le nitrate de cannelle par :

$$Az^2 O^5, H^2 O. C^{36} H^{16} O^2.$$

Dans les acides viniques, l'acide est affecté d'une copule et se trouve combiné à de l'eau, tandis que, dans les sels à base d'ammoniaque, d'urée, etc., l'acide est exempt de copule et se trouve uni à de l'oxide d'hydrogène affecté

d'une copule : voilà pour quelle raison ces derniers sels ne réagissent pas acides comme le sulfovinate d'eau ; car la copule a modifié les propriétés de l'eau absolument comme elle modifie les propriétés de l'acide sulfurique dans le sulfovinate d'eau. Dans l'un et l'autre cas, la base ou l'acide affecté d'une copule ne peut être déplacé sans cette copule par une autre base ou un autre acide simple ou accouplé, pour donner naissance à un nouveau sel ; ainsi en décomposant de l'oxalate d'urée par du nitrate de chaux, c'est-à-dire

$$C^4 O^3, H^2 O. C^4 O^2 Az^4 H^8$$
$$\text{par } Az^2 O^5, Ca O,$$

on obtient

$$C^4 O^3, Ca O$$
$$Az^2 O^5, H^2 O. C^4 O^2 Az^4 H^8,$$

absolument comme en décomposant du sulfovinate de plomb par de l'oxalate de potasse :

$$C^8 H^{10} (SO^2) O^2. SO^3, Pb O$$
$$C^4 O^3, KO ;$$

on obtient :

$$C^8 H^{10} (SO^2) O^2. SO^3, KO$$
$$C^4 O^3, Pb O ;$$

Le sulfovinate d'ammoniaque, par exemple, est un sel où l'acide et la base sont l'un et l'autre affectés d'une copule et se représente par :

$$C^8 H^{10} (SO^2) O^2. SO^3, H^2 O. Az^2 H^6.$$

Si dans les sels ammoniacaux on veut admettre l'existence de l'ammonium, il faut, par la même raison, créer pour l'urée, l'amméline, les alcaloïdes, etc., etc., enfin

pour chaque corps organique qui s'unit aux acides, un nouveau radical hypothétique.

Pour ne plus douter du rôle copulatif que joue l'ammoniaque dans les sels oxigénés, on n'a qu'à se rappeler qu'elle est absorbée en proportions variables par une foule de sels oxigénés. Ainsi, d'après les expériences de M. H. Rose, le sulfate de manganèse en absorbe 2 équivalens, celui de zinc 2 1/2 équivalens, celui de nikel 3, celui de cobalt 3, le nitrate d'argent 3 équivalens, etc. De même on connaît deux sels de cuivre qui, à l'état sec, s'expriment par :

$$SO^3, Cu\,O + SO^3, Cu\,O.\ Az^2\,H^6$$ (1)

$$SO^3, Cu\,O + SO^3, H^2\,O.\ Az^2\,H^6.$$

Dans le premier de ces sels, l'oxide de cuivre est affecté de la copule ammoniaque ; dans le second, c'est l'oxide d'hydrogène qui se trouve accouplé avec elle.

Beaucoup de sels oxigénés peuvent également se combiner avec l'alcool ; ce dernier y fonctionne probablement comme copule. Enfin, la combinaison d'oxide de barium avec l'esprit de bois

$$Ba\,O.\ C^4\,H^8\,O^2$$

n'est pas un sel, mais de l'oxide de barium affecté de la copule esprit de bois, de la même manière que le sulfate d'ammoniaque anhydre

$$SO^3.\ Az^2\,H^6$$

est de l'acide sulfurique anhydre affecté de la copule ammoniaque.

---

(1) M. Graham appelle ce dernier terme cuprammonium.



Il ne nous reste plus que quelques mots à dire sur l'amide. On verra qu'il est inutile d'en admettre l'existence, car on trouve des combinaisons correspondantes dans la sulfobenzine, la nitrobenzine, les éthers composés, etc. En effet, l'ammoniaque, en agissant sur le chlorure de benzoïle (1)

$$C^{28} H^{10} Cl^{2} O^{2},$$

cède 1 équivalent d'hydrogène qui enlève au corps organique 1 équivalent de chlore, tandis que les élémens restans de l'ammoniaque et du corps organique demeurent unis pour former la benzamide

$$C^{28} H^{10} (Az^{2} H^{4}) O^{2}.$$

La formation de l'hydrobenzamide a lieu d'après les mêmes principes; mais dans ce cas l'ammoniaque perd tout son hydrogène, qui forme de l'eau, avec tout l'oxigène de l'essence d'amandes amères, tandis que l'azote restant demeure uni avec les élémens restans de l'essence. En effet, 2 équivalens d'ammoniaque

$$Az^{4} H^{12}$$

se décomposent avec 3 équivalens d'essence

$$C^{84} H^{36} O^{6},$$

et donnent 6 équivalens d'eau, et de l'hydrobenzamide

---

(1) Cette dénomination, quoique généralement admise, est impropre. Nous l'avons cependant conservée pour désigner l'essence d'amandes amères monochlorée par substitution.

pour chaque corps organique qui s'unit aux acides, un nouveau radical hypothétique.

Pour ne plus douter du rôle copulatif que joue l'ammoniaque dans les sels oxigénés, on n'a qu'à se rappeler qu'elle est absorbée en proportions variables par une foule de sels oxigénés. Ainsi, d'après les expériences de M. H. Rose, le sulfate de manganèse en absorbe 2 équivalens, celui de zinc 2 1/2 équivalens, celui de nikel 3, celui de cobalt 3, le nitrate d'argent 3 équivalens, etc. De même on connaît deux sels de cuivre qui, à l'état sec, s'expriment par :

$$SO^3, Cu\,O + SO^3, Cu\,O.\ Az^2\,H^6 \text{ (1)}$$
$$SO^3, Cu\,O + SO^3, H^2\,O.\ Az^2\,H^6.$$

Dans le premier de ces sels, l'oxide de cuivre est affecté de la copule ammoniaque ; dans le second, c'est l'oxide d'hydrogène qui se trouve accouplé avec elle.

Beaucoup de sels oxigénés peuvent également se combiner avec l'alcool ; ce dernier y fonctionne probablement comme copule. Enfin, la combinaison d'oxide de barium avec l'esprit de bois

$$Ba\,O.\ C^4\,H^8\,O^2$$

n'est pas un sel, mais de l'oxide de barium affecté de la copule esprit de bois, de la même manière que le sulfate d'ammoniaque anhydre

$$SO^3.\ Az^2\,H^6$$

est de l'acide sulfurique anhydre affecté de la copule ammoniaque.

---

(1) M. Graham appelle ce dernier terme cuprammonium.

Il ne nous reste plus que quelques mots à dire sur l'amide. On verra qu'il est inutile d'en admettre l'existence, car on trouve des combinaisons correspondantes dans la sulfobenzine, la nitrobenzine, les éthers composés, etc. En effet, l'ammoniaque, en agissant sur le chlorure de benzoïle (1)

$$C^{28} H^{10} Cl^2 O^2,$$

cède 1 équivalent d'hydrogène qui enlève au corps organique 1 équivalent de chlore, tandis que les élémens restans de l'ammoniaque et du corps organique demeurent unis pour former la benzamide

$$C^{28} H^{10} (Az^2 H^4) O^2.$$

La formation de l'hydrobenzamide a lieu d'après les mêmes principes; mais dans ce cas l'ammoniaque perd tout son hydrogène, qui forme de l'eau, avec tout l'oxigène de l'essence d'amandes amères, tandis que l'azote restant demeure uni avec les élémens restans de l'essence. En effet, 2 équivalens d'ammoniaque

$$Az^4 H^{12}$$

se décomposent avec 3 équivalens d'essence

$$C^{84} H^{36} O^6,$$

et donnent 6 équivalens d'eau, et de l'hydrobenzamide

(1) Cette dénomination, quoique généralement admise, est impropre. Nous l'avons cependant conservée pour désigner l'essence d'amandes amères monochlorée par substitution.

pour chaque corps organique qui s'unit aux acides, un nouveau radical hypothétique.

Pour ne plus douter du rôle copulatif que joue l'ammoniaque dans les sels oxigénés, on n'a qu'à se rappeler qu'elle est absorbée en proportions variables par une foule de sels oxigénés. Ainsi, d'après les expériences de M. H. Rose, le sulfate de manganèse en absorbe 2 équivalens, celui de zinc 2 1/2 équivalens, celui de nikel 3, celui de cobalt 3, le nitrate d'argent 3 équivalens, etc. De même on connaît deux sels de cuivre qui, à l'état sec, s'expriment par :

$$SO^3, Cu\,O + SO^3, Cu\,O.\ Az^2\,H^6 \text{ (1)}$$
$$SO^3, Cu\,O + SO^3, H^2\,O.\ Az^2\,H^6.$$

Dans le premier de ces sels, l'oxide de cuivre est affecté de la copule ammoniaque ; dans le second, c'est l'oxide d'hydrogène qui se trouve accouplé avec elle.

Beaucoup de sels oxigénés peuvent également se combiner avec l'alcool ; ce dernier y fonctionne probablement comme copule. Enfin, la combinaison d'oxide de barium avec l'esprit de bois

$$Ba\,O.\ C^4\,H^8\,O^2$$

n'est pas un sel, mais de l'oxide de barium affecté de la copule esprit de bois, de la même manière que le sulfate d'ammoniaque anhydre

$$SO^3.\ Az^2\,H^6$$

est de l'acide sulfurique anhydre affecté de la copule ammoniaque.

(1) M. Graham appelle ce dernier terme cuprammonium.

Il ne nous reste plus que quelques mots à dire sur l'amide. On verra qu'il est inutile d'en admettre l'existence, car on trouve des combinaisons correspondantes dans la sulfobenzine, la nitrobenzine, les éthers composés, etc. En effet, l'ammoniaque, en agissant sur le chlorure de benzoïle (1)

$$C^{28} H^{10} Cl^{2} O^{2},$$

cède 1 équivalent d'hydrogène qui enlève au corps organique 1 équivalent de chlore, tandis que les élémens restans de l'ammoniaque et du corps organique demeurent unis pour former la benzamide

$$C^{28} H^{10} (Az^{2} H^{4}) O^{2}.$$

La formation de l'hydrobenzamide a lieu d'après les mêmes principes; mais dans ce cas l'ammoniaque perd tout son hydrogène, qui forme de l'eau, avec tout l'oxigène de l'essence d'amandes amères, tandis que l'azote restant demeure uni avec les élémens restans de l'essence. En effet, 2 équivalens d'ammoniaque

$$Az^{4} H^{12}$$

se décomposent avec 3 équivalens d'essence

$$C^{84} H^{36} O^{6},$$

et donnent 6 équivalens d'eau, et de l'hydrobenzamide

(1) Cette dénomination, quoique généralement admise, est impropre. Nous l'avons cependant conservée pour désigner l'essence d'amandes amères monochlorée par substitution.

$C^{84} H^{36} (Az^4)$.

Quand on ramène à ce composé les élémens qui s'en sont dégagés, savoir, l'eau, on régénère les deux substances primitives, l'ammoniaque et l'essence d'amandes amères. On y parvient en faisant bouillir la dissolution de l'hydrobenzamide, ou bien en traitant celle-ci par un acide sous l'influence de l'eau. Cette manière d'être est donc tout-à-fait conforme à ce que nous avons établi, à propos des éthers composés, sur les substitutions par des corps composés ou simples et sur le mode de reproduction des types primitifs (1).

Ces deux exemples suffisent pour prouver que l'action de l'ammoniaque sur les substances organiques est absolument la même que celle de l'acide sulfurique, ou en général de tous les acides sur ces matières ; c'est-à-dire elle est telle qu'il y a enlèvement d'un ou de plusieurs équivalens d'oxigène ou de chlore de la substance organique par 1 ou plusieurs équivalens d'hydrogène de l'ammoniaque, et substitution des élémens restans de celle-ci aux élémens restans de la matière organique. Si l'on ramène les élémens du corps simple, tel que l'eau ou l'acide chlorhydrique, qui s'en est dégagé, on peut régénérer les types primitifs, absolument comme dans les éthers composés.

Nous terminerons ce raisonnement par un exemple emprunté à l'admirable travail de MM. Liebig et Woe-

(1) La benzamide ne régénère pas du chlorure de benzoïle, parce que ce dernier lui-même, comme le type hydrure de benzoïle, se transforme en acide benzoïque par l'action de l'eau.

hler sur l'acide urique. D'après ces chimistes, la murexide (le purpurate d'ammoniaque de Prout),

$$C^{24} Az^{10} H^{12} O^{8} = C^{48} Az^{20} H^{24} O^{16}$$

est une combinaison de plusieurs amides; elle se produit par l'action de l'alloxane sur l'uramile, sous l'influence de l'ammoniaque (1). Or, l'uramile, corps indifférent, se représente par

$$C^{16} Az^{6} H^{10} O^{6};$$

en agissant sur elle, l'alloxane

$$C^{32} Az^{8} H^{16} O^{20}$$

cède 1 équivalent d'oxigène qui, avec 1 équivalent d'hydrogène de l'uramile, forme de l'eau, tandis que les élémens restans de l'une et de l'autre substance demeurent unis; d'où l'on a :

$$C^{16} Az^{6} H^{8} (C^{32} Az^{8} H^{16} O^{19}) O^{6};$$

mais l'action s'opère sous l'influence de 3 équivalens d'ammoniaque

$$Az^{6} H^{18},$$

qui cèdent tout leur hydrogène pour former de l'eau avec une quantité équivalente d'oxigène (9 atomes), tandis que l'azote restant demeure combiné avec la substance organique; de sorte que le produit final est :

$$C^{16} Az^{6} H^{8} [C^{32} Az^{8} H^{16} O^{10} (Az^{6})] O^{6},$$

c'est-à-dire de la murexide. En ramenant à celle-ci les

(1) Annal. der Pharm., t. XXVI, p. 223.

élémens qui s'en sont séparés, savoir, l'*eau*, sous l'influence des acides ou des bases, on régénère les corps qui lui ont donné naissance, et ceux-ci se transforment eux-mêmes, par l'action de ces derniers, dans les produits qu'on obtient directement avec l'uramile et l'alloxane.

L'application des principes de substitution des corps simples par des corps composés, tels que nous les avons exposés dans ce mémoire, facilite singulièrement l'étude des produits remarquables de la décomposition de l'acide urique, que MM. Liebig et Woehler nous ont fait connaître.

Conclusions.

I. Il résulte de ce qui précède que, outre la forme de substitution et la forme binaire, sous lesquelles un composé peut s'unir avec un autre, il existe en chimie encore un autre mode de combinaison qu'on a confondu jusqu'à présent avec elles. C'est la *combinaison par accouplement* que présentent les acides oxigénés et les bases oxigénées en s'unissant à des corps qui ne sont pas des oxides métalliques et qui n'en altèrent pas la capacité de saturation.

II. Les corps de cette espèce, que nous appellerons *copules* ou *substances copulatives*, sont l'ammoniaque, l'alcool, les essences; enfin, tout corps qui n'est pas un oxide métallique.

III. Dans les doubles décompositions des sels, les copules accompagnent le terme auquel elles sont unies; on ne peut les en séparer sans détruire la combinaison.

IV. Les substitutions sont entièrement distinctes des déplacemens d'un terme par un autre que l'on peut opérer dans les sels.

V. Les substitutions par des corps composés se font de telle manière que, deux corps composés étant en réaction, il s'en sépare un composé très simple, tel que l'eau ou l'acide hydrochlorique, tandis que les élémens restans de l'un et de l'autre corps demeurent unis.

VI. Si, dans des circonstances favorables, on ramène au composé substitué les élémens du corps simple qui s'en est séparé, on peut régénérer les deux corps primitifs.

VII. Les sels ammoniacaux, ceux à base d'urée, etc., sont intimement liés, sous le rapport de leur constitution, avec les sulfovinates, etc., qui ne sont pas des sels doubles.

VIII. Les corps hypothétiques, tels que l'ammonium, l'amide, l'éthyle, le méthyle, etc., doivent être exclus de la science; les réactions chimiques s'expliquent alors d'une manière bien plus simple et plus en harmonie avec les principes de la chimie minérale.

IX. Jusqu'à présent, nous ne connaissons pas d'oxides ayant pour radical un hydrogène carboné, analogues, pour les caractères chimiques, aux oxides métalliques.

X. La constitution de l'éther est indépendante de celle de l'alcool; chacun de ces corps représente une molécule particulière, un type auquel on peut enlever un élément et le remplacer par un ou plusieurs autres élémens sans que le type cesse d'exister.

XI. Les corps que l'on envisage aujourd'hui comme des éthers composés, ne dérivent pas de l'éther, mais de

l'alcool; ce ne sont pas des sels, mais des corps dérivés par substitution du type alcool, etc.

On pourrait encore multiplier les conclusions qui découlent des faits analysés dans ce mémoire, si celles-là ne suffisaient déjà pour prouver l'importance du nouveau mode de combinaison que nous avons signalé (1).

---

(1) Ce mémoire était déjà rédigé, lorsque quelques amis, à qui j'avais eu l'occasion de communiquer mes idées, me firent observer que les différences qui se présentent quelquefois dans la condensation des molécules dérivées d'un même type (par exemple l'alcool acétique et l'alcool oxalique ou carbonique) pourraient bien servir comme argument contre l'existence des types de M. Dumas. Cette objection serait tout-à-fait fondée si les substitutions se faisaient réellement par un simple déplacement d'un élément du type par un ou plusieurs autres élémens; mais nous avons vu qu'il se forme toujours deux choses. Ainsi, l'alcool représente 4 volumes de vapeur, l'acide chloroxicarbonique C^4 O^2 Cl^4 également; en agissant l'un sur l'autre, l'alcool cède H^2, c'est-à-dire 2 volumes; l'acide chloroxicarbonique cède Cl^2, qui équivaut aussi à 2 volumes. Or, les élémens restans de l'acide chloroxicarbonique C^4 O^2 Cl^2 étant alors égaux à 4 — 2 volumes = 2 volumes, et ceux-ci se substituant aux 2 volumes d'hydrogène que l'alcool a perdus, il est évident qu'un même nombre de volumes venant remplacer les volumes enlevés, la condensation de la molécule du corps dérivé par substitution sera la même que celle du type primitif. Aussi, comme nous l'avons dit plus haut, l'alcool (l'éther) chloroxicarbonique représente 4 volumes de vapeur, comme l'alcool type. En faisant agir sur le premier corps l'ammoniaque Az^2 H^6 = 4 volumes de vapeur, celle-ci cède H^2 = 2 volumes, qui enlèvent à l'alcool chloroxicarbonique Cl^2 = 2 volumes; ceux-ci sont à leur tour exactement remplacés par les volumes restans de l'ammoniaque, c'est-à-dire par 4 — 2 = 2 volumes; de sorte que, dans ce cas encore, la condensation du produit est la même. Si, au contraire, les volumes du corps que cède le type ne sont pas remplacés par un même nombre de volumes d'un élément ou d'un corps composé, il est naturel que la condensation du produit substitué devra changer: ainsi l'éther ordinaire représente 2 volumes de vapeur; l'acide hydrochlorique = 2 volumes, en agissant sur lui, cède H^2 = 2 volumes, qui enlèvent O = 1 volume d'oxigène, lequel est remplacé par les vo-

Note sur des Matières pierreuses employées à la Chine dans les temps de famine, sous le nom de Farine de Pierre;

PAR M. BIOT.

Les détails communiqués à l'Académie, par M. de Humboldt, sur l'existence d'une matière pierreuse, qui s'emploie quelquefois en Laponie, dans les temps de disette, m'ont rappelé la mention d'un fait semblable, récemment arrivé à la Chine, et rapporté dans la correspondance des Missions. Mon fils ayant aussi trouvé ce même fait, attesté pour plusieurs époques, dans l'*Encyclopédie japonaise,* avec des dates, je l'ai engagé à traduire les passages qui s'y rapportaient; et j'ai pensé que l'Académie verrait avec intérêt la réunion de ces docu-

---

lumes restans de l'acide, c'est-à-dire par $4 - 2 = 2$ volumes. Un plus grand nombre de volumes se substituant donc à un seul, il est encore clair que le produit ne pourra pas présenter la même condensation que le type : aussi sait-on que l'éther hydrochlorique a 4 volumes de vapeur. Enfin, l'alcool carbonique n'a que 2 volumes, tandis que l'alcool type en a 4; mais ce dernier a perdu $H^2 = 2$ volumes, et il ne s'y est substitué qu'un seul, savoir : $C^1 O^2 - \dot{O} = 2$ volumes d'acide carbonique $-$ 1 volume d'oxigène $=$ 1 volume $C\dot{O}$. Dans ce cas-ci, un seul volume s'est donc substitué à un plus grand nombre de volumes du type, et le produit ne peut non plus avoir la même condensation. Ce n'est pas l'équivalent de l'oxide de carbone qui a remplacé l'équivalent d'hydrogène de l'alcool; si cela était, le produit substitué devrait présenter la même condensation que le type l'équivalent de l'oxide de carbone étant égal à 2 volumes comme celui de l'hydrogène. CH. G.

mens, sur un usage réellement plus étendu qu'on ne serait porté à le croire.

« L'Encyclopédie japonaise, livre LXI, relatif aux « pierres et aux minéraux, contient un article intitulé « *chi-mien*, ou *farine de pierre*. En voici la traduction, « dans laquelle on retrouve les mêmes idées supersti- « tieuses, indiquées par M. de Humboldt, pour la La- « ponie.

Le *Pen-tsao-kang-mou* (1) dit : « La farine de pierre « n'est pas une production ordinaire; c'est une matière « miraculeuse. Quelques uns disent qu'elle naît en « temps de famine. Sous l'empereur Hien-Tsong, de la « dynastie des Tang, période *Tien-pao*, 3e année (l'an « 744 de l'ère chrétienne), une source miraculeuse sor- « tit de terre, des pierres se décomposèrent et furent « transformées en farine. » Ce texte est accompagné d'une figure gravée sur bois, qui représente la source s'échappant en cascades, et les pierres se divisant en filamens; mais ces dernières sont trop incorrectement indiquées pour qu'on puisse en faire une assimilation minéralogique.

(1) C'est un recueil d'histoire naturelle chinois, compilé vers l'an 1575 de l'ère chrétienne sur des traités plus anciens. M. S. Julien a bien voulu communiquer à mon fils l'exemplaire du Pen-tsao-kang-mou qu'il possède; la citation rapportée dans l'Encyclopédie japonaise a été vérifiée sur le texte original, et trouvée exacte. Ce texte donne en outre le nom des districts où la farine de pierre a été trouvée. Plusieurs font partie de la province septentrionale de Chan-Si, où le froid est souvent rigoureux pendant l'hiver; d'autres appartiennent aux provinces maritimes du Chan-tong, du Kiang-Nan, près de l'embouchure du fleuve Jaune, où les inondations sont fréquentes. Les provinces de Hou-Kouang et de Kiang-Si, pour lesquelles les missionnaires attestent le même fait, sont différentes de celles-là, et situées dans la vallée du fleuve Bleu.

« Sous l'empereur Hian-Tsong, de la même dynastie, « période *Yuen-ho*, 4e année (809 de l'ère chrétienne), « des pierres se décomposèrent et devinrent farine. Sous « l'empereur Tching-Tsong, de la dynastie des Soung, « période *Tsiang-fou*, 5e année (1012), il naquit de la « graisse de pierre semblable à la farine. Sous Jin-Tsong, « période *Kia-yeou*, 7e année (1062), il naquit de la « farine de pierre. Sous Tchi-Tsong, période *Yuen-fong*, « 3e année (1080), des pierres se décomposèrent et de- « vinrent farine. Toutes ces espèces de farines de pierre « furent ramassées et mangées par les pauvres gens. »

Voici maintenant ce qu'écrivait, en 1834, un missionnaire chinois, M. Mathieu-Ly, établi dans la province de Kiang-Si (1). Les faits qu'il décrit se rapportent à cette même année, 1834, et aux trois précédentes, de sorte qu'ils coïncident avec ceux que cite M. Retzius, pour la Laponie.

« Plusieurs de nos chrétiens mourront certainement « de faim cette année. Il n'y a que Dieu qui puisse re- « médier à tant et de si grands besoins; toutes les ré- « coltes ont encore été enlevées par le débordement des « fleuves. Depuis trois ans, un nombre infini de per- « sonnes se nourrissent de l'écorce d'un certain arbre que « l'on trouve dans le pays; d'autres mangent une terre « légère et de couleur blanche que l'on a découverte « dans une montagne. Cette terre ne se cède qu'à prix « d'argent, et tout le monde ne peut pas s'en procurer. « Ces gens ont d'abord vendu leurs femmes, leurs fils

(1) **Annales de la Propagation de la Foi, n° XLVIII, p. 85, septembre 1836.**

« et leurs filles, puis tous leurs ustensiles, et les meubles « de leurs maisons, qu'ils ont en dernier lieu démolies « pour en vendre aussi la charpente. Beaucoup d'entre « eux étaient cependant riches, il y a quatre ans. »

Un autre missionnaire, M. Rameaux (1), écrivant de la province Hou-Kouang, au milieu de l'année 1834, donne des détails non moins déplorables.

« Le district Fan-Hien, dit-il, contenait environ mille « chrétiens; mais ils ont été horriblement décimés par « la famine. J'en ai vu un grand nombre venir me de- « mander les derniers sacremens. Ils calculent leurs « ressources et savent à point nommé le nombre de jours « qu'ils ont à vivre. Ils reçoivent le sacrement de l'ex- « trême-onction quand ils n'ont plus rien à manger, et « ensuite ils attendent avec calme que le moment de « leur mort arrive. »

Pour comprendre l'irruption de pareilles calamités et leurs fréquens retours dans une société laborieuse, spécialement agricole et gouvernée régulièrement depuis une longue suite de siècles, il faut se souvenir que plusieurs provinces de la Chine, plus étendues que la moitié de la France, sont des plaines unies, traversées par de grands fleuves, dont le lit s'exhausse continuellement par les dépôts que les eaux abandonnent, de sorte qu'on est obligé de les contenir constamment par des digues élevées et entretenues avec d'immenses travaux. Les provinces de Hou-Kouang et de Kiang-Si, par exemple, dont il vient d'être question, sont ainsi traversées par le fleuve

(1) Annales de la Propagation de la Foi, n° XLVIII, page 61.

Bleu et d'autres grandes rivières. Ces circonstances donnant toute facilité pour les irrigations, développent une agriculture extrêmement industrieuse, dont la récolte la plus féconde est surtout le riz, qu'on cultive jusque sur les ondulations des collines, en y faisant monter l'eau par des machines à bras. Tant que cet état de choses se maintient, il en résulte une immense production de subsistances, qui amène un développement correspondant de population : mais, si les eaux viennent à croître jusqu'à surpasser leurs digues, elles se déversent dans la plaine, l'inondent, et engloutissent une partie de la population; puis, ce qui échappe au désastre, se trouvant ruiné et privé de toute ressource tant que les eaux couvrent la terre, reste en proie à toutes les misères que les missionnaires décrivent, et finit presque en totalité par mourir de faim. Cette cause, jointe aux autres catastrophes produites par les tremblemens de terre, qui semblent plus fréquens, plus violens, surtout plus étendus à la Chine que dans beaucoup d'autres régions du globe, fait en grande partie concevoir les vicissitudes soudaines que l'histoire chinoise atteste être maintes fois survenues dans le chiffre de la population de ce vaste empire; vicissitudes dont la proportion n'a aucun rapport avec les lois régulières des populations européennes, comme on peut le voir dans un mémoire inséré au *Journal de la Société asiatique*, et dont je présente un exemplaire à l'Académie de la part de l'auteur (1).

---

(1) **Mémoire sur la Population de la Chine et ses variations, depuis l'an 2400 avant l'ère chrétienne jusqu'au treizième siècle après; par Edouard Biot.**

Télégraphe Électro-Magnétique ;

PAR M. MORSE,

Professeur à l'Université de New-York.

L'instrument a été mis en action sous les yeux de l'Académie. Voici la traduction littérale d'une grande partie de la note que M. Morse a remise aux secrétaires perpétuels :

« M. Morse croit que son instrument est la première application réalisable qui ait été faite de l'électricité à la construction d'un télégraphe. Cet instrument fut inventé en octobre 1832, pendant que l'auteur se rendait d'Europe en Amérique sur le paquebot le *Sully*. Le fait est certifié par le capitaine du bâtiment et par plusieurs passagers. Au nombre de ces derniers se trouvait M. Rives, ministre des États-Unis auprès du gouvernement français. M. Rives a écrit à M. Morse, à la date du 27 septembre 1837 :

« Je me rappelle parfaitement que vous m'exposâtes l'idée de votre ingénieux instrument pendant le voyage que nous fîmes ensemble dans l'automne de 1837. Je me rappelle aussi que durant nos nombreuses conversations sur ce sujet, je vous fis diverses difficultés, et que vous les levâtes avec promptitude et confiance...... etc., etc.

W.-C. RIVES. »

Dans la lettre du capitaine du paquebot, M. W. Pell, en date du 27 septembre 1837, nous remarquons particulièrement ce passage :

« Lorsque j'examinai votre instrument, il y a peu de



jours, j'y reconnnus les principes et les arrangemens mécaniques que je vous avais entendu développer à mon bord, en octobre 1832. »

« L'idée d'appliquer le galvanisme à la construction de télégraphes n'est pas nouvelle. Le docteur Coxe, citoyen distingué de Philadelphie, en fit mention, en février 1816, dans une note insérée aux *Annales* du docteur Thomson, vol. VII, p. 162, 1re série; mais il n'y avait encore là aucun moyen de la mettre en pratique.

« Le *register* ou rapporteur est sous le contrôle de la personne qui envoie la nouvelle. En effet, depuis l'extrémité nommée *port-composteur*, le mécanisme du rapporteur peut être mis en mouvement à volonté et arrêté de même. La présence d'une personne pour recevoir la nouvelle n'est donc pas nécessaire, quoique cependant le son d'une cloche mise en tintement par le mécanisme annonce que l'on va commencer à écrire. »

La distance à laquelle le télégraphe américain a été essayé est de dix milles anglais ou de quatre lieues de poste de France. Les expériences ont eu pour témoin une commission de l'Institut de Franklin de Philadelphie et un comité nommé par le congrès des États-Unis.

Les rapports des deux commissions (nous ne les transcrirons pas) sont extrêmement favorables.

Le comité du congrès a proposé de consacrer trente mille dollars (150 mille francs) à une expérience en grand de ce mode de communication. La dépense de construction du nouveau système télégraphique serait, suivant M. Morse, de 3500 francs par mille anglais, ce qui revient à 14000 francs par lieue de poste de France. La machine qu'il faudrait établir à chaque extrémité ne coûterait pas plus de 15000 francs. M. Morse pense que

ces fils une fois placés dureraient un demi-siècle, à moins que la malveillance ne les brisât. On doit remarquer que si le réseau était complet, les nouvelles pourraient aller d'une ville à une autre par plusieurs directions et sans perte de temps appréciable. Il est inutile de dire que ce mode de communication a sur les télégraphes ordinaires l'avantage de pouvoir servir de nuit comme de jour, par la pluie et par le brouillard comme par un temps serein.

« Depuis l'époque à laquelle remonte l'invention du télégraphe de M. Morse, d'autres appareils, fondés sur les mêmes principes, ont été annoncés, parmi lesquels les plus célèbres sont ceux de M. Steinheil de Munich, et de M. Wheatstone de Londres; les mécanismes diffèrent beaucoup.

« Le télégraphe américain n'emploie qu'un seul circuit (1); en voici une description abrégée :

« A l'extrémité du circuit où les nouvelles doivent être reçues, est un appareil nommé le *register* (ou *rapporteur*). Il consiste en un électro-aimant dont le fil-enveloppe forme le prolongement du fil du circuit.

« L'armature de cet aimant est attachée au bout d'un petit levier qui, par l'extrémité opposée, porte une plume; sous cette plume est un ruban de papier qui marche à volonté à l'aide d'un certain nombre de rouages. A l'autre extrémité du circuit, c'est-à-dire à la station d'où les nouvelles doivent partir, existe un appareil nommé *portule* (ou *port-composteur*). Il consiste en

(1) Supposons que les lieux qui doivent être mis en relation occupent les trois angles d'un triangle, les quatre angles d'un quadrilatère, ou certains points d'une courbe fermée, il suffira (théoriquement du moins) d'un simple fil passant par tous ces points.



une batterie (ou générateur du galvanisme), aux deux pôles de laquelle finit le circuit. Près de la batterie, une portion de ce circuit est brisée; les deux extrémités disjointes sont introduites dans deux coupes de mercure contiguës.

« A l'aide d'un fil en fourche attaché à l'extrémité d'un petit levier, les deux coupes peuvent être à volonté mises en connexion entre elles ou laissées isolées. Ainsi le circuit est fermé ou rompu quand on le veut. Le jeu du mécanisme est le suivant :

« Quand le circuit est fermé, l'aimant est chargé; il attire l'armature, et le mouvement de celle-ci fait que la plume touche le papier. Quand le circuit est interrompu, le magnétisme du fer à cheval cesse, l'armature revient à sa première position, et la plume s'éloigne du papier. Lorsque le circuit est fermé et ouvert rapidement, il se produit sur le papier mobile de simples points; si, au contraire, il reste fermé pendant un certain temps, la plume marque une ligne d'autant plus longue que la fermeture est plus longue elle-même. Ce papier offre un large intervalle de blanc si le circuit reste ouvert un temps un peu considérable. Ces points, ces lignes et les espaces blancs conduisent à une grande variété de combinaisons. A l'aide de ces élémens, M. le professeur Morse a construit un alphabet et les signes des chiffres. Les lettres peuvent être écrites avec une grande rapidité au moyen de certains types que la machine fait mouvoir avec exactitude, et qui impriment au levier portant la plume des mouvemens convenables. On trace quarante à quarante-cinq de ces caractères en une minute.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — OCTOBRE 1839.

Jours.	9 heures du matin.			Midi.			3 heures du soir.			9 heures du soir.			Thermomètre.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
	Barom. à o°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à o°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à o°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à o°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	754,54	+14,1		753,87	+17,6		752,80	+18,7		752,89	+13,3		+19,5	+ 7,8	Beau.	E.
2	751,58	+18,9		750,84	+20,8		750,08	+20,5		750,91	+15,2		+22,0	+ 7,7	Serein.	S. S. O.
3	755,81	+14,6		755,27	+17,2		754,90	+17,8		754,21	+13,7		+18,1	+12,0	Beau.	O.
4	748,40	+14,2		747,29	+15,2		746,77	+14,6		748,90	+12,5		+15,2	+12,5	Pluie.	S.
5	753,22	+15,3		754,25	+16,4		755,73	+17,2		757,78	+12,8		+18,2	+12,0	Quelques éclaircies.	S. S. E.
6	760,05	+13,1		759,60	+14,9		759,56	+14,9		759,72	+12,5		+15,2	+11,9	Nuageux.	N. N. E.
7	760,71	+12,5		760,57	+14,7		760,45	+15,4		760,37	+14,5		+15,7	+11,0	Couvert.	N. E.
8	759,04	+14,8		758,45	+16,0		757,22	+17,6		756,27	+14,1		+17,8	+13,1	Brouillard humide.	E.
9	755,43	+14,5		754,20	+19,6		752,65	+21,4		751,93	+16,4		+22,9	+11,2	Beau.	E. S. E.
10	752,03	+17,6		751,82	+19,2		750,75	+20,0		750,15	+17,4		+21,8	+15,5	Nuageux.	S. S. O.
11	747,87	+16,6		747,28	+19,7		746,70	+18,6		747,20	+16,0		+19,8	+12,3	Couvert.	S. S. E.
12	755,70	+11,2		756,52	+12,4		756.38	+13,1		756,81	+11,4		+13,2	+10,0	Couvert.	S. E.
13	757,46	+13,6		756,83	+14,6		756,62	+14,5		757,07	+ 9,4		+15,6	+ 9,0	Quelques nuages.	O.
14	756,30	+12,6		755,71	+13,8		754,76	+14,4		754,31	+13,1		+14,5	+ 9,0	Couvert.	S.
15	753,39	+13,8		753,93	+12,9		755,08	+12,4		757,79	+10,0		+14,3	+ 9,1	Pluie fine.	O.
16	759,83	+ 9,8		759,19	+13,0		758,15	+13,4		757,76	+10,1		+14,0	+ 5,6	Vapeurs épaisses.	O.
17	757,46	+ 9,0		757,19	+ 9,7		757,02	+10,0		757,09	+10,8		+11,0	+ 8,1	Pluie fine.	O.
18	756,62	+10,0		756,47	+13,7		756,58	+13,9		757,81	+10,0		+14,1	+ 8,0	Quelques éclaircies.	S. E.
19	759,53	+ 7,8		759,33	+12,0		758,77	+13,0		759,14	+ 6,3		+13,2	+ 3,9	Beau, brouillard léger.	E. S. E.
20	757,57	+10,3		757,20	+11,8		756,55	+12,1		756,30	+11,7		+13,0	+ 4,0	Couvert.	E. N. E.
21	757,49	+ 9,5		757,75	+10,5		757,68	+12,0		759,02	+10,8		+12,1	+ 7,0	Brouillard épais.	N. E.
22	760,40	+10,2		760,34	+11,1		759,54	+12,5		759,75	+ 9,9		+12,7	+ 9,0	Couvert.	E.
23	759,82	+ 6,8		759,41	+ 8,0		759,11	+ 8,7		759,42	+ 7,9		+ 8,9	+ 5,5	Brouillard épais.	E. N. E.
24	759,43	+ 7,0		758,83	+ 7,8		758,71	+ 8,0		758,47	+ 7,8		+ 8,0	+ 6,0	Pluie.	E.
25	759,71	+ 8,5		760,15	+ 9,8		760,65	+ 9,8		762,19	+ 6,0		+11,7	+ 5,8	Eclaircies.	N. E.
26	762,61	+ 5,1		762,52	+ 7,0		762,53	+ 6,2		763,10	+ 5,8		+ 7,1	+ 4,1	Couvert.	N. N. E.
27	762,49	+ 4,2		761,89	+ 7,6		760,71	+ 8,3		760,37	+ 6,0		+ 8,8	+ 2,0	Eclaircies.	N.
28	760,95	+ 5,2		760,78	+ 6,0		760,65	+ 6,9		760,61	+ 4,7		+ 7,0	+ 3,6	Très nuageux.	N. N. E.
29	758,93	+ 3,1		758,19	+ 3,2		757,93	+ 2,3		757,68	+ 1,4		+ 3,7	+ 2,2	Couvert.	N. E.
30	756,15	+ 2,3		754,91	+ 1,1		754,52	+ 1,1		753,94	+ 1,8		+ 2,5	+ 0,3	Neige abondante.	N.
31	752,61	+ 2,3		751,86	+ 2,8		750,48	+ 3,5		749,30	+ 4,4		+ 4,4	+ 1,1	Couvert.	E.
1	755,08	+15,0		754,62	+17,2		754,09	+17,8		754,31	+14,2		+18,6	+11,3	Moyenne du 1er au 10.	Pluie en centimètres
2	756,15	+11,4		755 97	+13,4		755,66	+13,5		756,13	+10,9		+14,3	+ 7,9	Moyenne du 11 au 20.	Cour 6,216
3	759,14	+ 5,8		758,78	+ 6,8		758,49	+ 7,2		758,83	+ 6,0		+ 7,8	+ 4,2	Moyenne du 21 au 31.	Terrasse . . 5,122
	756,87	+10,6		756,53	+12,3		756,12	+12,7		756,40	+10,2		+13,4	+ 7,7	Moyennes du mois	+ 10,6

Recherches sur la Nature et la Constitution des composés d'Ammoniaque;

PAR M. ROBERT KANE.

(Traduit par M. MELSENS.)

PREMIÈRE PARTIE.

Des sulfates et nitrates de mercure, particulièrement des sous-sels formés par l'ammoniaque.

J'ai prouvé dans un mémoire précédent que l'amide intervient dans la réaction que l'ammoniaque exerce sur les chlorures de mercure. Elle se forme par l'élimination d'un équivalent d'hydrogène dans l'ammoniaque; et la combinaison de l'hydrogène restant avec l'azote la constitue. Ce principe a servi à M. Dumas et à M. Liebig pour mettre en ordre la constitution de beaucoup de corps intéressans de la chimie organique. Il était important de poursuivre ces recherches dans les combinaisons de l'ammoniaque avec d'autres sels métalliques, puisque, dans le peu de cas examinés, elles avaient donné des résultats si intéressans et si neufs. Le but de ce mémoire est de reconnaître quelles sont les fonctions des élémens de l'ammoniaque dans les sous-sels de mercure. Malgré les travaux de plusieurs chimistes, nos connaissances sont restées imparfaites dans cette partie de la science, et cela par des circonstances semblables à celles qui ont

conduit à des opinions si divergentes sur la nature du précipité blanc déjà mentionné.

Le sous-sulfate et les sous-nitrates de proto et de bi-oxide de mercure sont décrits dans ce mémoire comme complément aux sous-sels de mercure. Comme la nécessité d'un nouvel examen de ces composés pourrait ne pas paraître prouvée aux personnes qui n'ont pas étudié elles-mêmes la chimie des sels en détail, je dois dire que, dans le but de déterminer le rôle que l'ammoniaque joue dans les sous-sels formés par son intermède, il était nécessaire d'établir une comparaison avec les sous-sels ordinaires qui ont une composition très analogue; et qu'en cherchant parmi les analyses des sous-sels mercuriels déjà mentionnés, je trouvai les rapports si contradictoires et les résultats si imparfaits, que je fus obligé de commencer moi-même le sujet à neuf.

Dans le mémoire précédent, je me suis servi du nombre 202,8 pour le poids atomique du mercure; le sublimé corrosif étant supposé être un bichlorure. J'ai été conduit à changer d'opinion à cet égard par des preuves qui dérivent en partie des résultats contenus dans le présent mémoire, et en partie aussi d'autres sources. J'ai adopté maintenant le nombre de M. Berzélius, 101,4, le calomel étant regardé comme un sous-chlorure, et le sublimé comme contenant un équivalent de chaque élément. On trouvera que par cet arrangement, les formules de ces classes de composés sont beaucoup plus simples qu'en les calculant par l'ancien nombre, auquel pourtant il est facile de les ramener.

Sans occuper l'attention par des préliminaires inutiles, je passerai directement aux résultats analytiques.

I. *Des sulfates de bioxide de mercure.*

Avant de commencer l'étude de l'action de l'ammoniaque sur les sulfates de mercure, j'ai pensé qu'il était nécessaire de m'assurer de la composition de ces corps, particulièrement par rapport à l'existence possible de l'eau comme un de leurs constituans. Les déterminations si différentes des chimistes, par rapport au turbith minéral, m'avaient porté à croire qu'il existait une source d'erreur non dévoilée; mais comme mes résultats ont confirmé la théorie ordinaire de la composition de ces corps, je ne détaillerai pas les méthodes que j'ai employées, et je me bornerai à donner les résultats numériques absolus.

Une analyse du sulfate neutre de mercure a donné :

	Expérience.	Théorie $HgO.SO^3$.
Acide sulfurique	26,72	26,82
Oxide de mercure ...	72,98	73,18
	99,70	100,00

Trois analyses du turbith minéral ont donné :

Acide sulfurique....	10,89	10,87	11,08
Oxide de mercure...	88,71	89,24	88,76
	99,60	100,11	99,84

La théorie : $HgO.SO^3 + 2HgO$ donnerait :

Acide sulfurique......	10,91
Oxide de mercure....	89,09

Je n'aurais pas donné connaissance des nombres que j'ai obtenus, si la haute autorité par laquelle quelques uns des résultats incorrects avaient été tolérés, et leur insertion dans les livres élémentaires les plus approuvés, n'avaient pu donner lieu à l'objection, que, sans avoir préalablement établi par expérience la supériorité de ces formules sur les autres, je m'en serais servi pour en faire le fondement d'un enchaînement d'argumentation.

II. *Du sous-persulfate ammoniacal de mercure.*

Quand on traite le persulfate de mercure par de l'ammoniaque liquide, on le change en une poudre blanche qui paraît presque insoluble dans l'eau. En général, lors de la première addition d'ammoniaque, il se forme un peu de turbith minéral qui disparaît graduellement, et le produit est une poudre blanche uniforme. Cette réaction s'opère plus rapidement par l'ébullition, mais le résultat est le même. Qu'on fasse bouillir le turbith minéral ou qu'on le traite à froid par de l'ammoniaque liquide, on le convertit en la même substance : les analyses ci-jointes le prouveront. L'existence de ce sous-sulfate ammoniacal blanc a été reconnue par Fourcroy, mais il ne l'a pas analysé, et je ne sache pas que depuis il ait été soumis à une investigation exacte.

Cette substance est pesante ; elle n'est pas décomposée par l'eau, qui pourtant en dissout quelques traces. Chauffée, elle brunit, exhale des traces d'ammoniaque, beaucoup d'eau et d'azote, et il reste du sulfate de protoxide de mercure, qui, par une chaleur plus forte, se

décompose en ses produits ordinaires. Cette poudre est soluble dans les acides nitrique et muriatique. Quand on la suspend dans de l'eau, et qu'on la traite par un courant de gaz acide sulfhydrique, le mercure est précipité à l'état de sulfure, tandis que la liqueur restante est parfaitement neutre, et donne par l'évaporation du sulfate d'ammoniaque.

Je désignerai cette substance par le nom de turbith ammoniacal (*ammonia turpeth*), qui est très court, ne faisant allusion à aucune théorie, et par cela même avantageux dans son emploi.

On s'est servi des méthodes suivantes pour analyser ce composé :

A. 5,072 grammes de turbith ammoniacal ont été dissous dans de l'acide chlorhydrique, et précipités par du chlorure de baryum. Le sulfate de baryte formé a été lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage passât parfaitement pure; alors il a été séché, calciné, et pesait, correction faite des cendres du filtre, 1,223, ou 24,11 pour cent, contenant 8,28 d'acide sulfurique.

Les liqueurs filtrées du sulfate de baryte ont été traitées par l'acide sulfhydrique. Le sulfure de mercure recueilli sur un filtre et séché soigneusement, pesait après la dessication :

Sulfure et filtre....	5,835
Filtre............	0,910
Hg S.......	4,925

En centièmes, Hg S = 96,9, ou 83,69 de mercure.

B. On a fait bouillir 10,375 de sulfate de mercure

avec un excès considérable d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il fût converti en turbith ammoniacal, qu'on a recueilli sur un filtre quand la masse était refroidie.

La poudre lavée jusqu'à ce que la liqueur eut cessé de donner des traces appréciables d'acide sulfurique, et desséchée à une température de 212°, pesait :

Poudre et filtre......	8,590
Filtre..............	0,361
Turbith ammoniacal	8,229

On a ajouté au liquide filtré, ainsi qu'aux eaux de lavage, un excès de chlorure de baryum, préalablement acidulé par de l'acide chlorhydrique; le sulfate de baryte a été recueilli sur un filtre, lavé soigneusement, desséché, puis calciné. Déduction faite des cendres du filtre, il pesait 6,112 grammes.

Les liqueurs restant contenaient une trace de mercure, qui, précipitée, donna 0,226 HgS. Donc 100 de sulfate de mercure ont donné :

Turbith ammoniacal....	79,31
Sulfate de baryte.......	58,91
Acide sulfurique.......	20,245
Sulfure de mercure.....	2,10 équivalant

à 1,81 de mercure, ce qui donne 1,96 d'oxide et 2,68 de sulfate.

Donc 100 — 2,68 parties de sulfate avaient été décomposées, et 100 parties de sulfate, converties complètement en turbith ammoniacal, donneraient :

Turbith ammoniacal....	81,48
Acide sulfurique.......	20,66

L'acide sulfurique contenu dans $HgO\ SO^3$ est 26,82, et 20,06 en fait presque exactement les trois quarts, puisque 26,82 : $\frac{3}{4}$ = 20,115. Donc le turbith ammoniacal contient tout le mercure et un quart de l'acide sulfurique; sa composition se représente par :

Mercure........	67,83	ou 83,25
Acide sulfurique.	6,76	8,29
Autres matières..	6,89	8,46
	81,48	100,00

C. 7,317 grammes de turbith ammoniacal ont été suspendus dans l'eau et décomposés par un courant d'acide sulfhydrique. Le sulfure de mercure, recueilli sur un filtre, et desséché jusqu'à ce qu'il cessât de perdre de son poids, a donné :

Filtre et sulfure......	7,422
Filtre..............	0,355
	7,067

ou : sulfure 96,58 pour cent, contenant 83,35 de mercure.

Le liquide filtré était neutre; il a été évaporé à sec au bain-marie, et le résidu de sulfate d'ammoniaque a été pesé avec la capsule qui le contenait. On s'est assuré de l'exactitude de la pesée en enlevant le sel; la capsule alors a été tarée, et le sel a été pesé sur le morceau de papier, préalablement taré, qui avait servi à le recueillir : les deux données ne différaient pas d'un milligramme.

Le sulfate d'ammoniaque pesait 0,988 grammes, correspondant à 13,5 pour 100, et consistant en :

Acide sulfurique....	8,18
Ammoniaque.......	3,48
Eau..............	1,84
	13,50

En résumant ces trois méthodes, on obtient pour le turbith ammoniacal :

	A.	B.	C.	Moyenne.
Acide sulfurique..	8,28	8,29	8,18	8,25
Mercure.........	83,69	83,25	83,35	83,43
Ammoniaque.....	»	»	3,48	3,48
Oxigène et perte...	»	»	»	4,84

Les valeurs positives obtenues par l'analyse donnent les proportions suivantes pour le turbith ammoniacal :

1 at. d'acide sulfurique,
1 d'ammoniaque,
4 de mercure.

Mais le mercure exigerait pour son oxidation une quantité d'oxigène équivalant à 6,582 (puisque la solubilité du turbith ammoniacal dans l'acide chlorhydrique prouve que tout le mercure s'y trouve sous forme correspondante à l'oxide rouge). Cette quantité est entièrement exclue par la somme des autres ingrédiens, qui n'admettent que 4,84 d'oxigène. Ce nombre constitue presque exactement les trois quarts de 6,582, puisque 6,582 : $\frac{3}{4}$ = 4,937 ; il est en conséquence complètement évident pour nous que le quatrième atome du métal *est*

combiné avec quelque radical négatif autre que l'oxigène. Si l'on conçoit que, dans ce turbith ammoniacal, l'azote et l'hydrogène existent à l'état d'amide, la formule s'accorde parfaitement avec les résultats de l'expérience; car il y a :

			Analyse.
SO^3........	40,16	8,27	8,25
NH^2.......	16,14	3,32	3,27
4Hg........	405,60	83,47	83,43
3O.........	24,00	4,94	5,05
	485,90	100,00	100,00

D'après cette formule, 100 de sulfate de mercure donneraient 81,30 de turbith ammoniacal, tandis que dans l'expérience B on en a obtenu 81,48.

On verra que la formule $HgO.SO^3 + 2HgO + HgNH^2$ est analogue à celle de la poudre jaune formée par l'action de l'eau sur du précipité blanc, si nous représentons le sulfate de mercure par $Hg.SO^4$. Alors il y a :

$$Hg.Cl + 2HgO + HgNH^2,$$
$$\text{et } Hg.SO^4 + HgO + HgNH^2.$$

Nous aurons plus tard occasion de faire remarquer ce type remarquable d'une classe de combinaisons.

III. *Action de l'ammoniaque sur le sulfate de protoxide de mercure.*

Quand on traite le sulfate de protoxide de mercure par de l'eau froide ou bouillante, rien n'indique la formation d'un sel basique; il paraîtrait d'après cela qu'il n'existe qu'un sulfate de protoxide.

En traitant le sulfate de protoxide de mercure par

l'ammoniaque liquide, on obtient une poudre d'un gris foncé, qui, chauffée, dégage de l'eau, de l'ammoniaque, de l'acide sulfureux, de l'oxigène et du mercure. Ceci indique que c'est un sel basique contenant de l'ammoniaque; mais j'ai trouvé qu'il était très difficile de déterminer exactement les proportions dans lesquelles une décomposition complète avait lieu.

On s'est servi de la méthode suivante pour déterminer la nature de ce composé gris : on a traité un poids connu de sulfate de protoxide de mercure par un excès d'ammoniaque liquide, jusqu'à ce que la réaction parût achevée, il s'est produit une poudre uniforme d'un gris foncé. On l'a recueillie sur un filtre, et les liqueurs qui ne contenaient qu'une trace de mercure ont été acidulées par de l'acide chlorhydrique, et précipitées par du chlorure de baryum. Le sulfate de baryte obtenu a été lavé, calciné et pesé, en tenant compte des cendres du filtre.

Les résultats de cinq expériences de ce genre sont exprimés dans le tableau suivant; j'ai omis les détails, n'ayant pas l'intention d'en tirer des conséquences, et jugeant par cela même inutile de spécifier les particularités de chaque cas.

Cent de $Hg\,O + S\,O^3$.	A	B	C	D	E
Poudre grise.........	Non déterminé.	[illegible]	[illegible]	90,23	[illegible]
$S\,O^3$ libre..........	13,85	11,75	Non déterminé.	8,78	9,96

Quand le sulfate de protoxide de mercure a été préparé par double décomposition, il est anhydre et se compose de :

Mercure..........	80,80
Oxigène..........	3,18
Acide sulfurique...	16,02
	100,00

Les limites étendues pour la quantité d'acide sulfurique enlevée par l'ammoniaque ne permettent pas d'assigner positivement une formule exprimant ces résultats. Je crois que, par l'action de l'ammoniaque, il se produit une certaine quantité d'un sel de bioxide, et de là provient la nature variable des résultats. Les résultats A et B tendent pourtant à me faire regarder le corps gris à l'état de pureté comme un composé de Hg O. S O^3 + 2 Hg O + Hg N H^2; ce corps aurait une relation avec le turbith ammoniacal analogue à celle que la poudre formée par l'action de l'ammoniaque liquide sur le calomel, nous offre avec le précipité blanc. Si on osait hasarder une conjecture, les autres résultats sembleraient indiquer une tendance à limiter la décomposition quand la moitié de l'acide sulfurique a été déplacée, et de cette manière il pourrait y avoir un composé de couleur grise aussi Hg O. S O^3 + Hg N H^2, ou mieux Hg S O^4 + Hg N H^2 semblable à Hg Cl + Hg N H^2, décrit dans le mémoire précédent.

Je n'ai pas poursuivi les analyses de la poudre grise, parce qu'il était évident que, vu les circonstances si variables que présente sa formation, on n'aurait pu obtenir des résultats assez vrais pour en tirer des preuves pour ou contre la fonction de l'ammoniaque. A peine aurait-

on réussi à bien doser la quantité d'ammoniaque, qui ne s'élève jamais à plus de 3 pour 100. Il est donc nécessaire de s'en rapporter sur ce point aux conséquences que nous déduisons des résultats mieux fixés de l'analyse de composés correspondans.

IV. *Des nitrates de bioxide de mercure.*

Nous devons à M. Mitscherlich jeune un examen des nitrates de mercure; il constitue jusqu'aujourd'hui tout ce que nous en savons. La singularité des résultats auxquels il est parvenu rendait leur répétition urgente, et d'autant plus que les doutes émis par M. Soubeiran sur l'exactitude de ses analyses des nitrates ammoniacaux nécessitaient la confirmation de ses formules avant de s'en servir comme accordées dans une investigation telle que celle-ci.

On ne peut obtenir qu'un seul nitrate cristallisé de bioxide de mercure. Ce sel se présente en petits prismes déliquescens, excepté dans un endroit bien sec. Les cristaux desséchés entre des doubles de papier brouillard ont une saveur métallique, mais non acide; ces cristaux sont décomposés par l'eau, mais une partie du mercure seulement est précipitée à l'état d'une poudre jaune pâle, et la liqueur devient acide. En évaporant le liquide surnageant, l'excès d'acide est chassé, et par le refroidissement on obtient des cristaux du même sel qui avait précédemment été dissous.

On s'est servi, pour l'analyse de ce sel, de la même méthode que celle dont Mitscherlich s'est servi, et le ré-

sultat a été exactement le même. Les analyses n'ayant été faites que dans le but de confirmer leur exactitude, je n'entrerai dans aucun de leurs détails. La formule de ce pernitrate cristallisé est Hg O. N O^5 + Hg O + 2 H O, en nombres :

2 at.	d'oxide de mercure..	202,80
1	d'acide nitrique.....	54,14
2	d'eau	18,00
		274,94

On sait très bien que ce sel est décomposé par l'eau ; mais il reste toujours quelque doute concernant la constitution du sous-nitrate produit. Il est évident qu'il n'est pas de nature constante par l'aspect varié qu'il présente, d'après la méthode par laquelle il a été produit, et il est généralement posé, par des auteurs systématiques, qu'on peut par le lavage le transformer entièrement en acide nitrique et oxide de mercure. Deux analyses quantitatives ont été rapportées de ce turbith nitreux, comme on le nomme généralement ; voici les résultats :

	Oxide de mercure.	Acide nitrique.	
Braancamp,	88,0	12,0	(1)
Grouvelle,	88,97	11,03	(2)

Ces résultats, qui coïncident si bien avec la formule N O^5 + 4 Hg O, pourraient paraître concluans ; mais plusieurs circonstances m'ont engagé à en faire un nouvel

(1) Annales de Chimie, t. LIV.
(2) Annales de Chimie et de Physique, t. XIX.

cuivre. Ainsi, toutes les autres analyses faites par Braancamp sont inexactes de 4 à 5 pour cent, résultat qu'on doit attribuer en partie à l'état imparfait de la chimie analytique au temps où il écrivait. Il paraît que la nature évidemment inconstante du sous-nitrate obtenu par l'eau demande que les différens degrés de sa production soient étudiés attentivement. En outre, j'avais remarqué que le turbith nitreux (nitrous turpeth) cédait toujours de l'acide nitrique liquide quand on le chauffait; ce fait introduirait l'eau parmi ses constituans, et les résultats obtenus par Braancamp et Grouvelle l'en excluent nécessairement.

On a traité par l'eau une quantité de nitrate de mercure, et elle a été lavée par de l'eau chaude tant que les eaux de lavage ne montraient plus de réaction acide; le composé se présenta sous la forme d'une poudre jaune très lourde, que l'eau froide n'attaquait pas, mais que l'eau bouillante convertissait en une poudre d'un brun rouge; elle tient alors en dissolution du nitrate soluble de mercure, qui n'affecte pas le papier bleu de tournesol.

Quand on chauffe cette poudre, elle exhale beaucoup de vapeurs rutilantes et une quantité notable d'acide nitrique; il reste du bioxide de mercure, qui se décompose par une chaleur plus élevée. En ne se servant pas d'eau chaude, on a obtenu cette poudre, à différentes reprises, ayant l'aspect et les propriétés semblables; on s'en est servi pour l'analyse.

A. 5,458 grammes, dissous dans de l'acide chlorhydrique et traités par le protochlorure d'étain, ont donné 4,170 grammes de mercure métallique, ce qui correspond à 76,40 Hg pour 100.

B. 5,513 grammes d'une autre préparation, dissous dans l'acide chlorhydrique très dilué, et précipités par l'acide sulfhydrique, ont donné :

Filtre et sulfure......	5,935
Filtre..............	0,932
Hg S	5,003

représentant 78,31 pour 100 de mercure.

C. Une portion de la poudre jaune, traitée par l'eau bouillante et ayant pris une couleur rouge brun, a été dissoute dans l'acide chlorhydrique et précipitée par l'acide sulfhydrique. Analysés de cette manière, 4,975 grammes de cette poudre ont donné 4,919 grammes de sulfure de mercure, correspondant à 85,33 de mercure pour 100.

D. Une certaine quantité a été traitée par l'eau bouillante jusqu'à ce qu'elle fût convertie en une poudre d'un rouge de brique; ensuite elle a été analysée en la dissolvant dans l'acide chlorhydrique, et séparant le mercure par le protochlorure d'étain. 7,746 grammes ont donné 6,673 de mercure; soit 86,17 pour 100.

Il me fut impossible de ramener la poudre à l'état de bioxide pur, quelle que fût la durée de l'ébullition. La poudre restante exhalait par la chaleur des vapeurs rutilantes et de l'acide nitrique, mais en proportion toujours décroissante. J'ai donc regardé comme inutile de pousser plus loin les séries d'analyse.

Les analyses A et B donnent assez exactement le résultat $NO^5 . HO + 3HgO$, la théorie étant :

NO^5.... 54,14	63,14	16,13	Hg....	77,74
HO..... 9,00			O.....	6,13
3Hg..... 304,00	328,20	83,87	NO^5..	13,83
3O...... 24,00			HO...	2,30
	391,34	100,00		100,00

et je suis porté à considérer que telle est la composition réelle du sous-nitrate préparé par l'eau non bouillante. On verra que cette formule assimile complètement le sous-nitrate de mercure à ceux de cuivre et de bismuth, dont la nature a été éclaircie par les expériences de Graham.

Quant au sous-nitrate préparé par l'eau bouillante, je suis porté à le regarder de la même manière, comme ayant une composition définie, parce que, tandis que la portion dont on s'est servi dans l'analyse C n'avait bouilli que pendant quelques minutes, celle de l'analyse D pendant quelques heures, leur composition semble cependant être tout-à-fait la même. Quand on chauffe le sous-sel rouge, il donne certainement une trace d'eau, outre des vapeurs rutilantes; mais cette eau est en si petite quantité qu'on peut la regarder comme hygrométrique. La quantité de mercure obtenu s'accorde également bien avec l'une ou l'autre des deux formules suivantes :

	$NO^5 + 6HgO$.	$NO^5.HO + 7HgO$.
Acide nitrique	7,62	6,52
Oxide de mercure .	92,38	92,39
Eau.............	»	1,09
		100,00

Quoique j'aie toujours trouvé que cette poudre rouge

donnât une trace d'eau, cependant je suis fortement porté à admettre la première de ces formules, et c'est à celle-là que je rapporterai quelques composés ammoniacaux analogues.

Puisque la composition donnée par Grouvelle au sous-pernitrate tombe entre les limites des deux corps que je viens de décrire, on peut supposer qu'il a examiné un mélange, et non une substance pure ; je considère cette idée comme probablement vraie.

Par l'action de l'eau, le pernitrate se change en sous-pernitrate jaune et en un sel à réaction acide, qui, évaporé, donne, comme nous l'avons mentionné, le même nitrate cristallisable, tandis que l'acide est chassé. Le mercure se partage donc en deux parties : l'une, qui passe en dissolution, tandis que l'autre reste dans la poudre jaune insoluble ; le sel dissous ne paraît pas cristalliser, mais donne par la concentration le sel basique cristallisé de Mitscherlich. La proportion de mercure qui demeure en solution, calculée approximativement dans mes essais, s'élève à un tiers du mercure précipité, et l'action de l'eau peut être expliquée par la formule suivante :

$$2(NO^5 + 2HgO + 2HO) = \{HO.NO^5 + 3HgO\} + \{HgO.NO^5 + 3HO\},$$

le pernitrate cristallisé serait alors regardé comme un sel double que l'eau décomposerait en ses constituans. On peut également le regarder comme un sel simple, dans lequel le nombre d'atomes d'hydrogène et de mercure serait toujours 4, mais capable de déplacement indéfini dans cette limite.

Les proportions de mercure et d'acide nitrique en dissolution, après la précipitation du sel basique jaune, doivent être définies, et produiraient, si on pouvait les isoler, un sel $HgO.NO^5.HO + 2HO$, correspondant aux nitrates ordinaires de cuivre et de bismuth, mais qui serait si facilement décomposable qu'on ne pourrait le faire cristalliser. En outre, si nous examinons la très grande tendance à la formation de corps contenant 4 équivalens de mercure, il ne paraît pas impossible qu'il existe un type de nitrates basiques $HgO.NO^5.HgO + 2HgO$, que Grouvelle aurait obtenu, quoique je n'aie pu, même après beaucoup d'essais, réussir à l'obtenir.

Ainsi, il y aurait une série de sels :

$HgO.NO^5.HO + 2HO$ incristallisable.
$HgO.NO^5.HgO + 2HO$ sel ordinaire.
$HgO.NO^5.HO + 2HgO$ sel basique jaune.
$HgO.NO^5.HgO + 2HgO$ sel basique de Grouvelle.

Et de plus :

$HgO.NO^5.HgO + 4HgO$ sel basique rouge.

V. *Des sous-pernitrates ammoniacaux de mercure.*

On sait depuis long-temps qu'en ajoutant de l'ammoniaque liquide à une dissolution de pernitrate de mercure, on obtient une poudre blanche, qui a été examinée par Mitscherlich et Soubeiran; mais leurs résultats sont si différens qu'ils ne permettent pas d'en tirer de conclusion quelconque.

Presque en commençant l'examen de cette réaction, je trouvai que la nature du précipité obtenu était sujette à une variation considérable, et que des altérations très légères des conditions dans lesquelles on opérait changeaient les proportions de mercure de 4 à 5 pour 100, limites qui embrassent les valeurs obtenues par les chimistes déjà nommés. Il me parut probable que, comme dans le cas du précipité blanc, l'existence de deux ou de différens corps avait conduit aux divergences dans les résultats de ces chimistes; en faisant grande attention, je fus conduit à découvrir l'existence de trois sous-nitrates ammoniacaux distincts, préparés par précipitation. Les circonstances qui modifient la nature du précipité sont : la concentration de la solution mercurielle, son degré d'acidité, la concentration de l'ammoniaque, l'excès de l'un ou l'autre agent, et la température. De légers changemens produisent des modifications dans la composition, et fréquemment on n'obtient que des mélanges. Outre ces trois précipités, on en obtient deux autres par cristallisation : le premier a été examiné par Mitscherlich jeune, et l'autre a été obtenu pour la première fois dans le cours de ces expériences.

Sous-pernitrate ammoniacal. N° 1. — Quand on traite une dissolution étendue et peu acide de pernitrate de mercure par de l'ammoniaque liquide faible (en ayant soin de ne pas en ajouter un excès, et la dissolution étant froide), on obtient un précipité d'un blanc de lait, non granuleux, qui demeure suspendu pendant long-temps. Ce précipité, recueilli sur un filtre, peut être exposé à la chaleur de l'eau bouillante sans subir de changement, et par cela même il est facile à dessécher.

Quand on chauffe cette poudre, elle devient jaune, donne de l'azote, de l'ammoniaque, puis des vapeurs rutilantes, et enfin de l'oxigène et du mercure; si on la fait bouillir avec de l'eau, elle devient granulée et plus lourde, se dépose plus facilement, et perd un peu de sa couleur blanche pure. L'eau reste neutre, mais contient un peu de nitrate d'ammoniaque. A l'analyse, cette poudre donna les résultats obtenus par Mitscherlich jeune. Je ne parlerai pas des détails, qui en grande partie ressemblent à ceux décrits dans les analyses du turbith ammoniacal; mais je me bornerai à donner les quantités de mercure et celle des autres constituans.

Trois analyses ont donné :

	I.	II.	III.
Mercure	76,50	76,84	75,9
Acide nitrique	12,66	»	»
Ammoniaque	4,01	»	»

Ces trois sels provenaient de préparations différentes.

La formule $NO^5 + NH^3 + 3\,HgO$ donne :

3 at. de mercure.......		304,20	76,17
3	d'oxigène	24,00	6,01
1	d'acide nitrique ...	54,14	13,54
1	d'ammoniaque	17,14	4,28
		399,48	100,00

Les résultats de Mitscherlich ont donné :

Mercure........	75,55
Acide nitrique.....	14,33
Ammoniaque......	4,68

Il ne peut y exister le moindre doute que telle ne soit la véritable composition de la substance, et si nous la comparons avec le sous-pernitrate jaune, nous observerons une analogie bien curieuse : ainsi, dans le sous-nitrate ordinaire, l'eau est remplacée par l'ammoniaque, c'est-à-dire par l'amidure d'hydrogène, de manière que la fonction basique de l'eau, que Mitscherlich et Graham ont si bien démontrée, paraît en quelque degré appartenir aussi à l'ammoniaque. Ceci est démontré, et la nature du précipité est bien prouvée par l'expérience suivante : si on met un peu de sous-nitrate formé par l'eau dans une solution de nitrate d'ammoniaque, et qu'on fasse bouillir pour un moment, la poudre blanche se forme rapidement, et la liqueur devient très acide. Ainsi

$$(HO.NO^5 + 3HgO) + NO^5NH^3 = (NH^3.NO^5 + 3HgO) + HONO^5.$$

Sous-nitrate ammoniacal. N° 2. — Puisqu'on avait remarqué que la poudre précédente, traitée par l'eau bouillante, changeait d'aspect, et devenait plus lourde et plus granulée, il était naturel de s'attendre à une constitution différente. Que l'on fasse le mélange de nitrate de mercure et d'ammoniaque à chaud, ou bien qu'après leur mélange on fasse bouillir, on produit la même modification; et puisque Soubeiran s'est trompé par l'action de l'eau bouillante sur le précipité blanc, on peut conclure que ses résultats discordans proviennent

Jours.	9 heures du matin.			Midi.			3 heures du soir.			9 heures du soir.			Thermomètre.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	754,54	+14,1		753,87	+17,6		752,80	+18,7		752,89	+13,3		+19,3	+ 7,8	Beau.	E.
2	751,58	+18,9		750,84	+20,8		750,08	+20,5		750,91	+15,2		+22,0	+ 7,7	Serein.	S. S. O.
3	755,81	+14,6		755,27	+17,2		754,90	+17,8		754,21	+13,7		+13,1	+12,0	Beau.	O.
4	748,40	+14,2		747,29	+15,2		746,77	+14,6		748,90	+12,5		+15,2	+12,5	Pluie.	S.
5	753,22	+15,3		754,25	+16,4		755,73	+17,2		757,78	+12,8		+18,2	+12,0	Quelques éclaircies.	S. S. E.
6	760,05	+13,1		759,60	+14,9		759,56	+14,9		759,72	+12,5		+15,2	+11,9	Nuageux.	N. N. E.
7	760,71	+12,5		760,57	+14,7		760,45	+15,4		760,37	+14,5		+15,7	+11,0	Couvert.	N. E.
8	759,04	+14,8		758,45	+16,0		757,22	+17,6		756,27	+14,1		+17,8	+13,1	Brouillard humide.	E.
9	755,43	+14,5		754,20	+19,6		752,63	+21,4		751,93	+16,4		+22,9	+11,2	Beau.	E. S. E.
10	752,03	+17,6		751,82	+19,2		750,75	+20,0		750,13	+17,4		+21,8	+13,5	Nuageux.	S. S. O.
11	747,87	+16,6		747,28	+19,7		746,70	+18,6		747,20	+16,0		+19,8	+12,3	Couvert.	S. S. E.
12	755,70	+11,2		756,52	+12,4		756,38	+13,1		756,81	+11,4		+13,2	+10,0	Couvert.	S. E.
13	757,16	+13,6		756,83	+14,6		756,62	+14,5		757,07	+ 9,4		+13,6	+ 9,0	Quelques nuages.	O.
14	756,30	+12,6		755,71	+13,8		754,76	+14,4		754,31	+13,1		+14,5	+ 9,0	Couvert.	S.
15	755,39	+13,8		755,93	+12,9		755,03	+12,4		757,79	+10,0		+14,3	+ 9,1	Pluie fine.	O.
16	759,83	+ 9,8		759,19	+13,0		758,15	+13,4		757,76	+10,1		+14,0	+ 5,6	Vapeurs épaisses.	O.
17	757,46	+ 9,0		757,19	+ 9,7		757,02	+10,0		757,09	+10,8		+11,0	+ 8,1	Pluie fine.	O.
18	756,62	+10,0		756,47	+13,7		756,58	+13,9		757,81	+10,0		+14,1	+ 8,0	Quelques éclaircies.	S. E.
19	759,53	+ 7,8		759,53	+12,0		758,77	+13,0		759,14	+ 6,3		+13,2	+ 3,9	Beau, brouillard léger.	E. S. E.
20	757,57	+10,3		757,20	+11,8		756,35	+12,1		756,30	+11,7		+13,0	+ 4,0	Couvert.	E. N. E.
21	757,49	+ 9,5		757,75	+10,5		757,68	+12,0		759,02	+10,8		+12,1	+ 7,0	Brouillard épais.	N. E.
22	760,40	+10,2		760,34	+11,1		759,54	+12,3		759,75	+ 9,9		+12,7	+ 9,0	Couvert.	E.
23	759,82	+ 6,8		759,41	+ 8,0		759,11	+ 8,7		759,42	+ 7,9		+ 8,9	+ 5,5	Brouillard épais.	E. N. E.
24	759,43	+ 7,0		758,85	+ 7,8		758,71	+ 8,0		758,47	+ 7,8		+ 8,0	+ 6,0	Pluie.	E.
25	759,71	+ 8,3		760,15	+ 9,8		760,65	+ 9,8		762,19	+ 6,0		+11,7	+ 5,8	Eclaircies.	N. E.
26	762,61	+ 5,1		762,52	+ 7,0		762,53	+ 6,2		763,10	+ 5,8		+ 7,1	+ 4,1	Couvert.	N. N. E.
27	762,49	+ 4,2		761,89	+ 7,6		760,71	+ 8,5		760,37	+ 6,0		+ 8,8	+ 2,0	Eclaircies.	N.
28	760,93	+ 5,2		760,78	+ 6,0		760,65	+ 6,9		760,61	+ 4,7		+ 7,0	+ 3,6	Très nuageux.	N. N. E.
29	758,93	+ 3,1		758,19	+ 3,2		757,93	+ 2,3		757,68	+ 1,4		+ 3,7	+ 2,2	Couvert.	N. E.
30	756,15	+ 2,3		754,91	+ 1,1		754,52	+ 1,1		753,94	+ 1,8		+ 2,5	+ 0,3	Neige abondante.	N.
31	752,61	+ 2,3		751,86	+ 2,8		750,48	+ 3,5		749,50	+ 4,4		+ 4,4	+ 1,1	Couvert.	E.
1	755,08	+15,0		754,62	+17,2		754,09	+17,8		754,31	+14,2		+18,6	+11,3	Moyenne du 1er au 10.	Pluie en centimètres
2	756,15	+11,4		755,97	+13,4		755,66	+13,5		756,13	+10,9		+14,3	+ 7,9	Moyenne du 11 au 20.	Cour 6,216
3	759,14	+ 5,8		758,78	+ 6,8		758,49	+ 7,2		758,53	+ 6,0		+ 7,8	+ 4,2	Moyenne du 21 au 31.	Terrasse . . 5,122
	756,87	+10,6		756,53	+12,3		756,12	+12,7		756,40	+10,2		+13,4	+ 7,7	Moyennes du mois	+ 10,6

Recherches sur la Nature et la Constitution des composés d'Ammoniaque;

PAR M. ROBERT KANE.

(Traduit par M. MELSENS.)

PREMIÈRE PARTIE.

Des sulfates et nitrates de mercure, particulièrement des sous-sels formés par l'ammoniaque.

J'ai prouvé dans un mémoire précédent que l'amide intervient dans la réaction que l'ammoniaque exerce sur les chlorures de mercure. Elle se forme par l'élimination d'un équivalent d'hydrogène dans l'ammoniaque; et la combinaison de l'hydrogène restant avec l'azote la constitue. Ce principe a servi à M. Dumas et à M. Liebig pour mettre en ordre la constitution de beaucoup de corps intéressans de la chimie organique. Il était important de poursuivre ces recherches dans les combinaisons de l'ammoniaque avec d'autres sels métalliques, puisque, dans le peu de cas examinés, elles avaient donné des résultats si intéressans et si neufs. Le but de ce mémoire est de reconnaître quelles sont les fonctions des élémens de l'ammoniaque dans les sous-sels de mercure. Malgré les travaux de plusieurs chimistes, nos connaissances sont restées imparfaites dans cette partie de la science, et cela par des circonstances semblables à celles qui ont

Les proportions de mercure et d'acide nitrique en dissolution, après la précipitation du sel basique jaune, doivent être définies, et produiraient, si on pouvait les isoler, un sel $HgO . NO^5 . HO + 2HO$, correspondant aux nitrates ordinaires de cuivre et de bismuth, mais qui serait si facilement décomposable qu'on ne pourrait le faire cristalliser. En outre, si nous examinons la très grande tendance à la formation de corps contenant 4 équivalens de mercure, il ne paraît pas impossible qu'il existe un type de nitrates basiques $HgO . NO^5 . HgO + 2HgO$, que Grouvelle aurait obtenu, quoique je n'aie pu, même après beaucoup d'essais, réussir à l'obtenir.

Ainsi, il y aurait une série de sels :

$HgO . NO^5 . HO + 2HO$ incristallisable.
$HgO . NO^5 . HgO + 2HO$ sel ordinaire.
$HgO . NO^5 . HO + 2HgO$ sel basique jaune.
$HgO . NO^5 . HgO + 2HgO$ sel basique de Grouvelle.

Et de plus :

$HgO . NO^5 . HgO + 4HgO$ sel basique rouge.

V. *Des sous-pernitrates ammoniacaux de mercure.*

On sait depuis long-temps qu'en ajoutant de l'ammoniaque liquide à une dissolution de pernitrate de mercure, on obtient une poudre blanche, qui a été examinée par Mitscherlich et Soubeiran ; mais leurs résultats sont si différens qu'ils ne permettent pas d'en tirer de conclusion quelconque.

Presque en commençant l'examen de cette réaction, je trouvai que la nature du précipité obtenu était sujette à une variation considérable, et que des altérations très légères des conditions dans lesquelles on opérait changeaient les proportions de mercure de 4 à 5 pour 100, limites qui embrassent les valeurs obtenues par les chimistes déjà nommés. Il me parut probable que, comme dans le cas du précipité blanc, l'existence de deux ou de différens corps avait conduit aux divergences dans les résultats de ces chimistes; en faisant grande attention, je fus conduit à découvrir l'existence de trois sous-nitrates ammoniacaux distincts, préparés par précipitation. Les circonstances qui modifient la nature du précipité sont : la concentration de la solution mercurielle, son degré d'acidité, la concentration de l'ammoniaque, l'excès de l'un ou l'autre agent, et la température. De légers changemens produisent des modifications dans la composition, et fréquemment on n'obtient que des mélanges. Outre ces trois précipités, on en obtient deux autres par cristallisation : le premier a été examiné par Mitscherlich jeune, et l'autre a été obtenu pour la première fois dans le cours de ces expériences.

Sous-pernitrate ammoniacal. N° 1. — Quand on traite une dissolution étendue et peu acide de pernitrate de mercure par de l'ammoniaque liquide faible (en ayant soin de ne pas en ajouter un excès, et la dissolution étant froide), on obtient un précipité d'un blanc de lait, non granuleux, qui demeure suspendu pendant long-temps. Ce précipité, recueilli sur un filtre, peut être exposé à la chaleur de l'eau bouillante sans subir de changement, et par cela même il est facile à dessécher.

Quand on chauffe cette poudre, elle devient jaune, donne de l'azote, de l'ammoniaque, puis des vapeurs rutilantes, et enfin de l'oxigène et du mercure; si on la fait bouillir avec de l'eau, elle devient granulée et plus lourde, se dépose plus facilement, et perd un peu de sa couleur blanche pure. L'eau reste neutre, mais contient un peu de nitrate d'ammoniaque. A l'analyse, cette poudre donna les résultats obtenus par Mitscherlich jeune. Je ne parlerai pas des détails, qui en grande partie ressemblent à ceux décrits dans les analyses du turbith ammoniacal; mais je me bornerai à donner les quantités de mercure et celle des autres constituans.

Trois analyses ont donné :

	I.	II.	III.
Mercure	76,50	76,84	75,9
Acide nitrique	12,66	»	»
Ammoniaque	4,01	»	»

Ces trois sels provenaient de préparations différentes.

La formule $NO^5 + NH^3 + 3HgO$ donne :

3 at. de mercure.......		304,20	76,17
3	d'oxigène	24,00	6,01
1	d'acide nitrique ...	54,14	13,54
1	d'ammoniaque	17,14	4,28
		399,48	100,00

Les résultats de Mitscherlich ont donné :

Mercure.........	75,55
Acide nitrique.....	14,33
Ammoniaque......	4,68

Il ne peut y exister le moindre doute que telle ne soit la véritable composition de la substance, et si nous la comparons avec le sous-pernitrate jaune, nous observerons une analogie bien curieuse : ainsi, dans le sous-nitrate ordinaire, l'eau est remplacée par l'ammoniaque, c'est-à-dire par l'amidure d'hydrogène, de manière que la fonction basique de l'eau, que Mitscherlich et Graham ont si bien démontrée, paraît en quelque degré appartenir aussi à l'ammoniaque. Ceci est démontré, et la nature du précipité est bien prouvée par l'expérience suivante : si on met un peu de sous-nitrate formé par l'eau dans une solution de nitrate d'ammoniaque, et qu'on fasse bouillir pour un moment, la poudre blanche se forme rapidement, et la liqueur devient très acide. Ainsi

$$(HO.NO^5 + 3\,HgO) + NO^5NH^3 = (NH^3.NO^5 + 3\,HgO) + HONO^5.$$

Sous-nitrate ammoniacal. N° 2. — Puisqu'on avait remarqué que la poudre précédente, traitée par l'eau bouillante, changeait d'aspect, et devenait plus lourde et plus granulée, il était naturel de s'attendre à une constitution différente. Que l'on fasse le mélange de nitrate de mercure et d'ammoniaque à chaud, ou bien qu'après leur mélange on fasse bouillir, on produit la même modification; et puisque Soubeiran s'est trompé par l'action de l'eau bouillante sur le précipité blanc, on peut conclure que ses résultats discordans proviennent

de ce que, dans ce cas, il opérait avec des solutions chaudes. La poudre ainsi préparée donne par sa décomposition les mêmes résultats que la première; la potasse même bouillante n'exerce aucune action ni sur l'un, ni sur l'autre; n'en chasse pas d'ammoniaque, et n'en sépare pas d'oxide de mercure. On a fait les analyses suivantes :

A. 7,185 grammes ont été dissous dans l'acide chlorhydrique, et la dissolution a été précipitée par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure produit pesait 6,766; soit 94,17 pour 100, contenant 81,24 de mercure.

B. On a dissous dans l'acide chlorhydrique 7,353 grammes d'une autre préparation, et le mercure a été précipité par le protochlorure d'étain; on a obtenu 5,978 grammes, représentant 81,28 pour cent.

Quand on traite cette poudre en suspension dans l'eau par le gaz hydrogène sulfuré, on précipite du sulfure de mercure, et la liqueur contient du nitrate neutre d'ammoniaque. D'après ces résultats et la quantité de mercure coïncidant si bien avec celle obtenue par Soubeiran, on ne peut douter qu'il n'ait opéré sur la même substance.

La formule donnée par Soubeiran est $NO^5 + NH^3 + 4HgO$, qui donne les nombres :

4Hg.	405,60	79,71
4O	32,00	6,29
NO^5.........	54,14	10,63
NH^3.........	17,14	3,37
	508,88	100,00

Il avait pourtant obtenu 80,08 de mercure pour 100,

ou plus qu'il ne lui en faudrait pour sa formule, et il a prouvé que l'acide nitrique et l'ammoniaque ne pouvaient exister dans cette poudre à l'état de nitrate ordinaire d'ammoniaque. En effet, il établit que le rôle que joue l'ammoniaque dans cette combinaison ne peut être expliqué que dans une période future de la science.

Il ne peut y avoir aucun doute que la véritable formule du sous-nitrate de Soubeiran est la suivante : $HgO.NO^5 + 2HgO + HgAd$, qui donne :

4Hg.........	405,60	81,13
3O	24,00	4,81
NO^5........	54,14	10,83
NH^2........	16,14	3,23
	499,88	100,00

Ce composé ressemble à ceux déjà décrits, contenant du chlore et de l'acide sulfurique.

En me servant d'une dissolution concentrée de nitrate de mercure et d'un excès considérable d'une dissolution également concentrée d'ammoniaque, j'ai obtenu, à deux reprises différentes, un précipité d'un blanc jaunâtre, donnant entre 84 et 85 pour 100 de mercure, contenant de l'acide nitrique et de l'ammoniaque dans la proportion d'un équivalent de chaque. Je n'ai pas découvert dans quelles circonstances cette troisième modification pouvait se reproduire à volonté ; car en essayant souvent de la préparer dans des liqueurs chaudes, puis dans des liqueurs froides, je n'ai obtenu que les substances précédemment décrites, ou un mélange des deux ; mais l'existence d'un précipité blanc-jaune, contenant

NO^5....	54,14	63,14	16,13	Hg....	77,74
HO.....	9,00			O.....	6,13
3Hg.....	304,00	328,20	83,87	NO^5..	13,83
3O......	24,00			HO...	2,30
		391,34	100,00		100,00

et je suis porté à considérer que telle est la composition réelle du sous-nitrate préparé par l'eau non bouillante. On verra que cette formule assimile complètement le sous-nitrate de mercure à ceux de cuivre et de bismuth, dont la nature a été éclaircie par les expériences de Graham.

Quant au sous-nitrate préparé par l'eau bouillante, je suis porté à le regarder de la même manière, comme ayant une composition définie, parce que, tandis que la portion dont on s'est servi dans l'analyse C n'avait bouilli que pendant quelques minutes, celle de l'analyse D pendant quelques heures, leur composition semble cependant être tout-à-fait la même. Quand on chauffe le sous-sel rouge, il donne certainement une trace d'eau, outre des vapeurs rutilantes; mais cette eau est en si petite quantité qu'on peut la regarder comme hygrométrique. La quantité de mercure obtenu s'accorde également bien avec l'une ou l'autre des deux formules suivantes :

	$NO^5 + 6HgO$.	$NO^5 . HO + 7HgO$.
Acide nitrique....	7,62	6,52
Oxide de mercure.	92,38	92,39
Eau.............	»	1,09
		100,00

Quoique j'aie toujours trouvé que cette poudre rouge

donnât une trace d'eau, cependant je suis fortement porté à admettre la première de ces formules, et c'est à celle-là que je rapporterai quelques composés ammoniacaux analogues.

Puisque la composition donnée par Grouvelle au souspernitrate tombe entre les limites des deux corps que je viens de décrire, on peut supposer qu'il a examiné un mélange, et non une substance pure; je considère cette idée comme probablement vraie.

Par l'action de l'eau, le pernitrate se change en souspernitrate jaune et en un sel à réaction acide, qui, évaporé, donne, comme nous l'avons mentionné, le même nitrate cristallisable, tandis que l'acide est chassé. Le mercure se partage donc en deux parties : l'une, qui passe en dissolution, tandis que l'autre reste dans la poudre jaune insoluble; le sel dissous ne paraît pas cristalliser, mais donne par la concentration le sel basique cristallisé de Mitscherlich. La proportion de mercure qui demeure en solution, calculée approximativement dans mes essais, s'élève à un tiers du mercure précipité, et l'action de l'eau peut être expliquée par la formule suivante :

$$2(NO^5 + 2HgO + 2HO) = \{HO.NO^5 + 3HgO\} + \{HgO.NO^5 + 3HO\},$$

le pernitrate cristallisé serait alors regardé comme un sel double que l'eau décomposerait en ses constituans. On peut également le regarder comme un sel simple, dans lequel le nombre d'atomes d'hydrogène et de mercure serait toujours 4, mais capable de déplacement indéfini dans cette limite.

plus de mercure que les précédens, est certaine, et je considère sa formule comme probablement

$$(HgO.\ NO^5 + 4HgO + Hg\,Ad).$$

Je ne m'y arrêterai pas davantage; la relation qu'il a avec le sous-pernitrate rouge est tout-à-fait évidente.

Sous-nitrate ammoniacal cristallin. — Mitscherlich avait observé qu'en faisant bouillir le sous-nitrate ammoniacal de mercure avec un excès d'ammoniaque, et qu'en y ajoutant du nitrate d'ammoniaque, une partie de la poudre se dissolvait, et que la liqueur fournissait par le refroidissement, à mesure que l'excès d'ammoniaque était chassé, des petites lames d'une couleur jaune pâle. J'ai vérifié cette observation, sans pourtant faire l'analyse de ces lames, dont je n'ai pu me procurer qu'une très petite quantité. Comme j'ai vu que, dans tous les cas, les analyses de Mitscherlich étaient remarquablement exactes, j'ai cru pouvoir m'en rapporter à son exactitude : il les trouva formées de $NH^3.\ NO^5 + 2HgO$. Mais tandis que je crois les nombres vrais, je ne considère pas la formule comme rationnelle; ces cristaux sont formés par la solution du sous-nitrate de Soubeiran, dans du nitrate d'ammoniaque, et la formule est

$$(HgNO^6 + 2HgO + Hg\,Ad) + (NH^4O.\ NO^5),$$

égale à deux fois

$$(NH^3.NO^5 + 2HgO).$$

L'étude du corps que je vais décrire montrera clairement que telle en est la constitution.

En faisant bouillir le sous-nitrate ammoniacal de Sou-

beiran dans une forte solution de nitrate d'ammoniaque, on en dissout une très grande quantité, et en filtrant la liqueur à chaud, elle laisse déposer par le refroidissement de petites aiguilles très brillantes, qui perdent leur lustre au bout de peu de temps, et deviennent ternes et opaques. Quand le sel se forme rapidement dans des solutions très concentrées, il possède cet aspect dès le commencement. Après avoir été desséché, on ne peut le remettre en contact avec l'eau sans qu'il soit décomposé; ses constituans se reproduisent, le nitrate d'ammoniaque se dissout, et le sel de Soubeiran reste sans se dissoudre. Par ces circonstances, quelques analyses ont suffi pour déterminer sa composition.

A. On a suspendu dans de l'eau 6,061 grammes de ce sel, et on l'a décomposé par un courant de gaz acide sulfhydrique. Le sulfure de mercure, recueilli et séché, pesait 4,187 grammes, correspondant à 69,08 de sulfure et 59,60 de mercure pour 100; les eaux de lavage, évaporées à siccité au bain-marie, ont donné 2,173 de nitrate d'ammoniaque, représentant 35,85 pour 100.

B. 5,973 grammes de sel d'une autre préparation ont été dissous dans de l'acide chlorhydrique, et traités par l'acide sulfhydrique; le sulfure a été soigneusement séché, et pesait 4,010, équivalent à 67,13 de sulfure, ou 57,99 de mercure pour 100.

D'où il y a :

Mercure, quantité moyenne....	58,79
Acide nitrique................	24,17
Ammoniaque................	7,65

En divisant ces nombres par le poids atomique des

corps, on trouve qu'il y a presque exactement trois atomes d'acide nitrique, trois d'ammoniaque et quatre de mercure.

La formule 3 ($NH^4O.NO^5$) + 4 HgO donne :

4Hg............	405,60	59,78
4O.............	32,00	4,72
$3NH^3$.........	51,42	7,58
$3NO^5$.........	162,42	23,94
3HO..........	27,00	3,98
	678,44	100,00

Je ne crois pas que la formule rationnelle de ce composé soit si simple que le semble indiquer l'expression donnée; il est très probable qu'il contient le sous-nitrate ammoniacal tout formé, puisque par son contact avec l'eau il cède cette substance. Si le mercure s'y trouve comme dans le sous-nitrate de Soubeiran, la formule présente une relation curieuse; ainsi :

$$3(NH^4O.NO^5)+4HgO=(NO^5.HgO+2HgO+HgAd)+2(NO^5.HO+2HO+HAd).$$

La facilité avec laquelle on obtient ce sel en chauffant de l'oxide rouge de mercure avec le nitrate d'ammoniaque, peut servir d'argument pour la première de ces vues.

VI. *Des nitrates de protoxide de mercure.*

Georges Mitscherlich a décrit, dans le mémoire auquel j'ai eu si souvent occasion de renvoyer, deux protonitrates cristallisés de mercure. J'ai vérifié ses résultats,

et je crois que la composition de ces deux sels est bien établie.

Je ne décrirai pas mes propres analyses ; je me bornerai simplement à insérer les formules déduites des nombres de Mitscherlich, afin qu'on puisse comparer avec elles les substances dont l'examen suit.

Le sel obtenu en rhombes transparens dans une liqueur acide a pour formule $(\underline{Hg}O + NO^5) + 2HO$; il est composé de :

Protoxide de mercure...	74,54
Acide nitrique.........	19,09
Eau	6,37
	100,00

Quand on fait digérer ce sel avec de l'oxide noir de mercure, ou bien quand on laisse la dissolution acide sur un excès de mercure, les cristaux qui se déposent sont blancs et opaques ; ce sont généralement des prismes rhomboïdaux.

Je n'ai pas analysé la deuxième variété (dimorphe) décrite par Mitscherlich ; la formule se représente par $3\underline{Hg}O + 2NO^5 + 3HO$, et la composition par :

Protoxide de mercure...	82,40
Acide nitrique.........	14,08
Eau	3,52
	100,00

Je donnerai ci-après quelques raisons pour faire regarder ce sel comme un sel double.

On avait remarqué depuis bien long-temps que ces

sels cristallisables étaient décomposés par l'eau ; mais la nature des sous-sels formés a donné lieu à de grandes dissensions parmi les chimistes. En traitant les nitrates cristallisés par l'eau froide, il reste une poudre blanche, qui garde sa couleur tant que le liquide surnageant est acide; mais elle devient jaune par le lavage. L'ébullition détériore le brillant de sa couleur, et en la maintenant à l'ébullition pendant long-temps, on la convertit en une poudre grise, qui, d'après quelques écrivains, doit être regardée comme un sel basique. Il est nécessaire d'étudier ces différens résultats en détail.

Je n'ai jamais pu obtenir la poudre blanche qui est produite par la première action de l'eau, d'une manière qui puisse justifier des conclusions tirées de son analyse; il est évident qu'il est inutile de l'examiner sans l'avoir séparée du liquide qui tient l'autre sel en dissolution; et, d'un autre côté, le changement du blanc au jaune ne peut être évité. Il était nécessaire de regarder le sous-sel jaune comme le produit auquel on devait s'attacher.

Ce sous-protonitrate de mercure peut être préparé très facilement : on lave le précipité blanc dont je viens de parler, à plusieurs reprises, avec de l'eau froide jusqu'à ce qu'il soit converti en une poudre d'une couleur jaune citron clair; on peut accélérer le changement de couleur en se servant d'eau chaude; on peut même faire bouillir pendant quelque temps, en prenant la précaution de ne pas changer les eaux trop souvent. On reconnaît qu'on a dépassé la limite quand la couleur jaune et brillante est obscurcie par l'apparition d'une teinte grisâtre; on peut augmenter la quantité de sel en employant avec précaution une dissolution faible de potasse; mais

les échantillons préparés de cette manière sont rarement aussi complètement clairs et purs que ceux qu'on obtient par l'eau seule.

En chauffant ce sel, il donne des vapeurs rutilantes, des gouttes d'acide nitrique, et laisse de l'oxide rouge de mercure, qui se décompose à son tour; il est insoluble dans l'eau, se change par l'ébullition en une poudre grise, qui consiste principalement en mercure métallique, qu'on reconnaît à la loupe, tandis que la liqueur contient du mercure à l'état de nitrate de bioxide.

Grouvelle a publié les résultats d'une analyse de ce sous-nitrate; il est fâcheux que ce chimiste n'ait pas publié les détails de la méthode qu'il a employé, puisque sans eux on ne peut aisément s'assurer du degré de confiance que l'on doit accorder à ses résultats. Il donne pour la composition de ce corps, soit qu'on l'ait obtenu par la potasse ou par l'eau, la composition suivante :

Protoxide de mercure....	2 at.	88,6
Acide nitrique..........	1 at.	11,4
		100,00

Ces nombres sont donnés par la théorie, et un chimiste est condamnable quand il publie qu'il a établi la formule par l'analyse, sans donner les détails d'une seule expérience, ou sans dire combien les nombres théoriques différaient de ceux obtenus par l'expérience. En effet, je regarde que la composition de ce corps doit être déterminée, comme si on ne l'avait jamais fait.

Les analyses suivantes ont été faites :

A. 6,305 grammes préparés par l'eau chaude, sans faire bouillir, traités par du protochlorure d'étain, ont donné 5,217 de mercure, ou 82,74 pour 100.

B. 4,927 grammes préparés par l'eau froide, ont donné, en les traitant par le protochlorure d'étain, 4,086 de mercure, ou 82,93 pour 100.

C. 6,513 grammes d'une autre préparation ont été dissous dans de l'acide muriatique très étendu; on l'a décomposé par l'acide sulfhydrique. On a obtenu 6,312 de sulfure, ou 96,91 pour 100, contenant 83,7 de mercure.

Il est évident que ce sel contient de l'eau; car, quand on le chauffe, il donne toujours, avec des vapeurs rutilantes, une rosée d'acide nitrique. En supposant que l'acide nitrique soit combiné avec 1 équivalent d'eau, on obtient la formule $NO^5 . HO + 2 \underline{Hg}O$, qui donne :

2$\underline{Hg}$........	405,60	83,67
2O	16,00	3,30
NO^5.........	54,14	11,17
HO.........	9,00	1,86
	484,74	100,00

Ceci est pleinement confirmé par les réactions de ce corps et par la quantité de mercure donnée à l'analyse.

Quand une dissolution de protonitrate de mercure a été conservée pendant long-temps, il s'y dépose fréquemment un sel d'un jaune citron très brillant. Je n'ai jamais vu des cristaux plus gros que la tête d'une épingle, et ils sont toujours accolés si étroitement, qu'on n'a pu en déterminer la forme d'une manière exacte. Ce sel

réagit, à tous égards, de la même manière que la poudre qu'on vient de décrire ; sa composition a été déterminée par l'analyse suivante :

6,257 grammes dissous dans l'acide chlorhydrique, et étendus d'eau, ont été traités par l'hydrogène sulfuré ; on a obtenu 6,038 de sulfure, soit 96,5 pour 100, représentant 83,28 de mercure. Il suit de là que la production de ces cristaux est due au dépôt graduel du sel basique dans une liqueur acide, et ils sont de la même nature que la poudre préparée rapidement.

On verra que, dans ce sel, la loi du déplacement de l'eau par l'oxide métallique est maintenue, quoique le nombre absolu d'atomes soit tout-à-fait différent ; on a trouvé d'abord que le premier nitrate de protoxide cristallisé avait la formule

$$\underline{Hg}O . NO^5 + 2HO,$$

et le sel basique jaune

$$HO . NO^5 + 2\underline{Hg}O.$$

En outre, le second sel cristallisé serait composé, d'après les analyses de Mitscherlich et les miennes, de

$$2NO^5 + 3\underline{Hg}O + 3HO =$$
$$\{\underline{Hg}O . NO^5 + 2HO\} + \{HO . NO^5 + 2\underline{Hg}O\}.$$

Ceci, ainsi qu'on l'a vu précédemment, donne lieu de supposer que le second protonitrate cristallisé est un sel double, composé du premier et du sel basique jaune, unis dans la proportion d'un équivalent de chaque.

Il serait très intéressant de déterminer si les trois sels

formés par le déplacement d'équivalens successifs d'eau, par l'oxide métallique, *et vice versâ*, possèdent entre eux une relation cristallographique; il sera d'une haute importance de déterminer si les élémens en se déplaçant influent sur la forme cristalline du sel, car si l'oxide métallique qui déplace l'eau appartient à la même famille isomorphe, il y aurait identité de forme parmi ces sels, pourvu que le nombre d'équivalens d'eau et d'oxide métallique restât le même.

En faisant bouillir le sous-nitrate jaune avec beaucoup d'eau, ajoutée successivement, il devient gris; mais cette altération est toujours accompagnée de la production de mercure métallique et de la formation de pernitrate. De même, par l'addition de la potasse, le sous-nitrate jaune devient gris, mais il y a production d'un mélange de protoxide et de sel non altéré. On ne peut donc trouver de limite positive indiquant l'existence d'un sous-protonitrate noirâtre ou gris d'une composition réellement définie, et je crois que Donovan et Grouvelle, qui ont avancé son existence, ont été induits en erreur par un mélange de protoxide ou de mercure avec le sous-nitrate qui vient d'être décrit. En effet, Grouvelle, dans son mémoire sur les nitrates basiques et acides, ne mentionne pas ce sous-nitrate gris. Mais Soubeiran, en discutant la composition du mercure soluble de Hannehman, annonce qu'il contient le sous-nitrate noirâtre décrit par Grouvelle; il en donne une formule numérique, que des erreurs typographiques rendent tout-à-fait inintelligible, et je n'en ai pas trouvé de notice ailleurs. On prouvera, d'ailleurs, dans l'article suivant, que la nature du mercure soluble

de Hannehman est entièrement différente, et il suit de là qu'il n'y a pas de raison pour supposer l'existence d'un sous-protonitrate gris. Je conclus donc qu'il n'existe qu'un nitrate basique de protoxide de mercure, celui qu'on peut obtenir à l'état d'une poudre d'un jaune citron, ou en petits cristaux de la même couleur, et dont la formule est représentée par $HO.NO^5 + 2\underline{Hg}O$.

VII. *Du sous-nitrate ammoniacal de protoxide de mercure.*

L'étude de la réaction de l'ammoniaque liquide sur le protonitrate de mercure présente de grandes difficultés par la facilité avec laquelle les produits les plus importans sont sujets à changer, et le mélange consécutif de substances qui ont leur origine dans les décompositions secondaires de celles qui sont d'abord formées. De là découlent ces déterminations incompatibles de la nature de la poudre noire, qui est le produit le plus immédiat de cette action. Un chimiste la regarde simplement comme de l'oxide, un autre comme un sous-nitrate, tandis que les analyses de Georges Mitscherlich, à l'exactitude duquel j'ai souvent eu occasion de rendre hommage, ont montré qu'elle contenait de l'ammoniaque et de l'acide nitrique. Je suis disposé à croire que Soubeiran lui-même admet l'inexactitude de ses déterminations, puisque, dans son nouveau Traité de Pharmacie, il adopte les résultats de Mitscherlich, sans faire mention des conclusions qu'il avait avancées dans son propre mémoire sur ce sujet.

En ajoutant de l'ammoniaque liquide à une dissolution du protonitrate de mercure, le précipité, qui d'abord est d'un noir velouté, change graduellement, passe par diverses nuances de gris, jusqu'à ce qu'il devienne à peu près blanc; son état d'agrégation varie de la même manière : les portions formées d'abord sont lourdes, et se déposent rapidement; mais au fur et à mesure que la couleur devient plus claire, il reste long-temps suspendu, au moins la portion blanchâtre, tandis qu'une poudre grise lourde se dépose plus rapidement.

Je me suis assuré qu'en traitant des portions de ces précipités de différentes nuances de noir et de gris par l'hydrogène sulfuré, le liquide contenait, après la séparation du sulfure, du nitrate neutre d'ammoniaque; ce qui prouve qu'un nombre égal d'équivalens d'acide nitrique et d'ammoniaque se trouvait dans le précipité. Ayant trouvé, d'ailleurs, tant de difficulté à décomposer les dernières portions, que cette méthode serait impraticable pour obtenir un résultat, je résolus d'examiner l'influence que les variétés de nuances pouvaient avoir sur la quantité de mercure contenue dans le précipité.

On a pris une dissolution étendue de protonitrate pur de mercure, on y a ajouté une quantité d'ammoniaque liquide faible, à peu près le quart de ce qui aurait suffi pour une décomposition complète; une poudre noire, fine et luisante s'est précipitée. Elle a été recueillie sur un filtre, lavée soigneusement, et desséchée à une température qui ne dépassait pas 100° F.; on a ajouté au liquide séparé une autre quantité d'ammoniaque liquide, le précipité qui s'est formé ne différait que très peu par sa nuance de celui obtenu en premier. Le liquide filtré

a été traité par une troisième quantité d'ammoniaque liquide; le précipité produit avait une couleur d'un gris foncé. Alors le liquide restant a été complètement décomposé par un excès d'ammoniaque, et a fourni un précipité de couleur grise.

Ainsi, une seule dissolution de protonitrate avait fourni quatre précipités, dont la couleur pâlissait graduellement, à mesure que la quantité d'ammoniaque ajoutée augmentait; on les a analysés de la manière suivante, en les rangeant dans l'ordre de leur préparation :

A. 7,748 grammes du n° 1 ont été dissous dans l'acide muriatique, et ont donné, par le protochlorure d'étain, 6,374 de mercure, ou 82,27 pour 100.

B. 9,456 grammes du n° 1 ont donné, par un traitement pareil, 7,791 de mercure, ou 82,39 pour 100.

C. 6,403 grammes du n° 2, dissous dans l'acide chlorhydrique et décomposés par le protochlorure d'étain, ont donné 5,410 de mercure, soit 84,49 pour 100.

D. 7,093 grammes du n° 3 ont donné, par le protochlorure d'étain, 6,141 de mercure, ou 86,7 pour 100.

E. 7,943 grammes du n° 4 ont donné, par le même traitement, 7,067 de mercure, ou 88,97 pour 100.

Ces résultats mis en tableau.

Ordre de la formation.	Couleur.	Mercure pour cent.	
1	Brun noir.	82,27	82,39
2	Noir grisâtre.	84,49	
3	Gris foncé.	86,70	
4	Gris.	88,97	

Je rapporte les résultats des analyses de Mitscherlich

pour montrer combien ses nombres sont compatibles avec les miens ; il obtint :

Mercure..........	85,57
Ammoniaque......	2,46
Oxigène..........	3,38
Acide nitrique.....	7,32
	98,73

Il en a déduit la formule $NO^5.NH^3+3\underline{Hg}O$, qui donnerait :

Mercure..........	86,46
Ammoniaque......	2,43
Oxigène..........	3,43
Acide nitrique.....	7,68
	100,00

Dans tout cas ordinaire, où l'erreur, inévitable dans la manipulation, et qui se présente particulièrement en recueillant le mercure à l'état métallique par le chlorure d'étain, tendrait à diminuer les quantités obtenues et rendrait les nombres de l'expérience moins élevés que ceux de la théorie, on admettrait que ses analyses établissent parfaitement la formule donnée ; mais d'autres circonstances doivent être prises en considération, et elles nous mènent à une conclusion opposée.

Il est évident que, dans la préparation du mercure soluble de Hannehman, il y a une tendance à commettre des erreurs par le mélange d'une matière grisâtre, et ce mélange est inévitable quand toute la dissolution a été

précipitée en entier ou presque en entier. Il s'ensuit que ce n'est que la première portion qui peut être obtenue d'une couleur noire, qui caractérise la substance pure. Il a été pleinement prouvé que la quantité de mercure pour 100 augmente en proportion avec la diminution d'intensité de la couleur, et l'erreur dans l'estimation de la composition de ce corps doit être en sens inverse de ce qui arrive généralement, et tend à donner une proportion de mercure plus forte.

Ainsi le résultat de la théorie de Mitscherlich est presque précisément celui qui a été obtenu dans mon analyse n° 3, où la matière n'était pas noire, mais d'un gris foncé. Mitscherlich dit lui-même que la poudre qu'il a analysée était grise : « Après la dessiccation, la poudre « a une couleur grise, dit-il, et on ne doit pas pouvoir « en retirer du mercure métallique par une pression « mécanique. » Ainsi, si la dissolution dont je me suis servi avait été précipitée en entier en une seule fois, j'aurais obtenu un précipité gris foncé, dont la composition aurait été égale à la moyenne des poudres produites par les additions égales et successives d'ammoniaque. Cette répartition coïnciderait à peu près avec le résultat obtenu par Mitscherlich.

La production de cette matière blanchâtre est si marquée, que Soubeiran l'a recueillie et analysée; il a conclu de ses résultats, que c'était un sous-protonitrate ammoniacal, ayant la formule $NO^5 . NH^3 + 4 \underline{Hg} O$. Il paraît qu'il a tacitement abandonné son opinion, et à juste titre, car il n'y a plus de doute que cette poudre blanche est un composé de bioxide, et qu'elle est l'un ou l'autre des corps décrits dans ce mémoire. Quand on la traite par

de l'iodure de potassium, elle donne naissance à une poudre d'un jaune rouge, et se dissout sans effervescence dans l'acide nitrique, sans dégagement de vapeurs rutilantes ; un peu de mercure métallique se produit pendant la formation de ce composé de bioxide. On le reconnaît aisément en se servant d'une loupe ; mais la quantité en est rarement suffisante pour permettre de le séparer par la pression seule.

Il est évident, d'après ce qui vient d'être dit, que les échantillons de mercure soluble de Hannehman, qui sont de la plus belle couleur noire, sont produits dans les circonstances les plus favorables pour les obtenir purs ; mais puisque toutes les chances d'erreur, sauf celles de l'analyse, tendent à augmenter le mercure, il en résulte que, puisque l'erreur de la manipulation les affecte toutes également, l'estimation la moins forte se rapprocherait le plus de la vérité. Il me paraît juste de prendre avec confiance les nombres 82,27 et 82,39 pour établir la véritable formule, et nous devons en conséquence regarder le sel soluble de Hannehman comme le sous-nitrate ammoniacal

$$NH^3.NO^5 + 2\underline{Hg}O,$$

qui donnerait 82,29 de mercure pour 100, et qui correspond évidemment au sous-nitrate jaune formé par l'eau, qui est composé de

$$HO.NO^5 + 2\underline{Hg}O.$$

---

(1) J'ai été très satisfait de voir que M. Ullgren, qui avait entrepris

SECONDE PARTIE.

Des composés ammoniacaux de cuivre et de zinc, et des chlorures et sulfates basiques de ces métaux.

En développant la nature réelle des séries des combinaisons mercurielles qui contiennent de l'ammoniaque ou ses élémens, on a trouvé que la quantité de métal était si prépondérante par le poids élevé de son équivalent sur celui des autres constituans des différens corps analysés, qu'elle rendait extrêmement difficile l'exclusion absolue des vues théoriques, autres que celles trouvées correctes en dernier ressort. En conséquence, j'avais l'intention, dès le commencement, d'examiner de nouveau en détail les composés ammoniacaux de certains métaux ayant des poids atomiques moins élevés, pour pouvoir poser, par l'accumulation de faits numériques, le fondement

---

sous la direction de M. Berzélius de contrôler les analyses contenues dans mon premier mémoire, a confirmé en tout les résultats que j'avais avancés. Je n'ai reçu le Jahresbericht de 1837, contenant les observations de M. Berzélius, que quand la première partie de ce mémoire était imprimée en partie; c'est pour cela que je n'ai pu introduire une note sur les suggestions qu'il fait. Il ne sera pas nécessaire d'adopter le mot *amidogène* en Allemagne ou en Suède, puisque le mot *amide* s'harmonise mieux avec *chlor.*, *cyan.*, *iod.* et autres; mais en anglais et en français, il est préférable d'avoir une terminaison comme dans cyanogène et oxigène, la terminaison *ide* étant restreinte dans ces deux langues aux composés binaires. Mais à l'avenir j'adopterai les termes amidides et amidures, parce que je pense qu'ils expriment mieux la nature des corps, et qu'ils sont plus directement formés d'*amidogène* que le mot *amide*.

d'une véritable théorie de cette classe de combinaisons.

Le groupe de métaux dont les composés sont discutés dans cette partie, est très naturel, et possède des caractères qui ont une relation particulière avec l'ammoniaque, et qui, comparés avec ceux fournis par le mercure, conduiraient le chimiste à s'attendre aux résultats les plus remarquables; tandis que les précipités donnés par les dissolutions mercurielles traitées par l'ammoniaque sont insolubles dans un excès du réactif précipitant, ceux donnés par les métaux que nous allons examiner s'y dissolvent aisément, et le caractère particulier offert par les composés de zinc, qui se dissolvent dans un excès d'alcali fixe, présente un point de contact dont l'étude serait du plus haut intérêt.

On trouvera que j'ai joint aux analyses des composés ammoniacaux l'examen d'un certain nombre de sels basiques et d'autres substances qui ne contiennent pas d'ammoniaque. J'ai été obligé de m'occuper de ces corps pour éclaircir quelques passages difficiles dans l'histoire des composés ammoniacaux, et quoiqu'il paraisse que je me sois éloigné de mon but, comme je l'ai fait pour obtenir un point de vue plus élevé ou une base plus étendue pour les déductions analogiques, comme d'ailleurs la découverte de ces corps, je l'espère, présentera beaucoup de faits nouveaux dans la science, je donnerai la preuve de leur existence et leur composition dans ce mémoire. J'éviterai autant que possible, cependant, d'entrer dans des considérations concernant leur nature réelle, puisque les vues auxquelles j'ai été conduit par ces investigations et d'autres antérieures exigeront un développement dans une section distincte.

I. *Du sulfate ammoniacal de cuivre.*

La composition de ce corps a été donnée par Berzélius, et j'ai trouvé que son résultat était rigoureusement correct ; je ne donnerai donc aucun détail sur mes analyses, mais je regarderai comme vraie la formule

$$SO^3.CuO + 2NH^3 + HO.$$

Ce sel cristallise en prismes droits rhomboïdaux, qui sont des macles complexes dont je n'ai pu déterminer la forme réelle ; le cristal paraît être formé par un nombre de tables rhomboïdales s'unissant aux arêtes, et laissant souvent le centre creux, mais privé de tout autre clivage ou direction définis.

En considérant la manière dont ce sel se forme, nous ne pouvons admettre que l'oxide de cuivre soit uni à l'acide sulfurique ; en ajoutant de l'ammoniaque liquide à une dissolution de sulfate de cuivre, l'action consiste à séparer graduellement l'acide sulfurique du cuivre, et quand, par un excès d'alcali, le précipité se redissout, il n'y a rien dans la réaction qui tende à faire rentrer le cuivre dans sa combinaison primitive, tant s'en faut. Par cette raison, j'appliquerai à ce corps la formule

$$(NH^3.HO)SO^3 + (NH^3.CuO);$$

c'est-à-dire que je le regarde comme du sulfate d'ammoniaque uni à de l'oxide de cuivre et en outre à un autre équivalent d'ammoniaque.

Quand on expose cette matière à la chaleur d'un bain d'huile ou d'une lampe à alcool bien réglée, elle cède de

l'ammoniaque et de l'eau ; en ayant soin de ne pas porter la température à plus de 300°, il reste une poudre d'un vert pomme ; en chauffant davantage, le résultat varie d'après la manière dont on fait l'application de la chaleur ; en chauffant rapidement, elle donne de l'ammoniaque et du sulfate d'ammoniaque, tandis qu'il reste du sulfate avec du protoxide et du bioxide de cuivre ; en opérant lentement et n'élevant pas la température au-dessus de 500° F., on peut se débarrasser de ce qu'il reste d'ammoniaque, et on obtient pour résidu du sulfate de cuivre parfaitement pur. Il n'y a pas d'eau chassée dans la deuxième période du procédé.

On a fait les expériences suivantes pour déterminer la nature exacte de cette décomposition :

A. 1,969 grammes ont été réduits en poudre fine, et chauffés jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus d'eau. La matière était à l'état d'une poudre verte, qui pesait 1,545 grammes, ou 78,47 pour 100.

B. 4,921 grammes réduits en poudre fine ont été chauffés de la même manière ; il est resté 3,854, ou 78,32 pour 100.

C. 5,042 grammes traités de la même manière ont donné 3,921 grammes, ou 77,77 pour 100.

D. 2,991 grammes ont été chauffés avec beaucoup de précaution jusqu'à ce que l'ammoniaque et l'eau fussent entièrement chassées ; une trace de sulfate d'ammoniaque avait été formée, et il restait 1,947 de sulfate de cuivre, ou 65,1 pour 100, qui se sont presque redissous en entier dans l'eau.

La composition théorique du sulfate ammoniacal est :

SO^3	40,16	32,58
Cu O	39,60	32,22
$2NH^3$..........	34,28	27,89
H O..........	9,00	7,31
	123,04	100,00

qui par la chaleur se transforme évidemment en :

$CuO . SO^3$....	64,80	et	H O.....	7,31
NH^3..........	13,95		NH^3....	13,94
	78,75			21,25

Ainsi il est démontré par l'expérience que, par la première action de la chaleur, toute l'eau du sulfate ammoniacal est chassée avec la moitié de l'ammoniaque, et qu'il reste une poudre verte, consistant en sulfate de cuivre uni à un équivalent d'ammoniaque, qu'on peut en chasser par une application ultérieure de la chaleur. J'ai cherché à séparer l'eau sans perdre de l'ammoniaque, en ménageant le feu avec la plus grande prudence; mais il m'a été impossible de l'effectuer. Ainsi, dans ce cas, le cuivre n'existe pas à l'état d'amidide; mais en s'en rapportant à la formule

$$(NH^3 . HO) SO^3 + (NH^3 . CuO),$$

il est évident que l'acide sulfurique est uni à deux groupes équivalens, qui ont une relation entre eux par le déplacement de l'hydrogène par du cuivre; dans les cristaux, l'acide avait été plus immédiatement uni avec ce qui représente l'oxide d'ammonium; mais par l'application de la chaleur les affinités antérieures

ont été renversées, l'acide reste uni avec le groupe d'une constitution plus permanente, et les élémens de l'ammoniaque et de l'eau sont mis en liberté, la formule de la poudre verte se représentant par

$$(N H^3 . Cu O) . SO^3.$$

Graham avait déjà indiqué qu'en faisant passer à une température élevée du gaz ammoniac sur du sulfate de cuivre, un seul équivalent était absorbé, et il hasarda l'idée que le composé résultant pourrait être analogue à un sulfate double ordinaire, tel que

$$Cu O . SO^3 + (N H^3 . Cu O) . SO^3,$$

correspondant à

$$Cu O . SO^3 + (N H^3 . HO) . SO^3.$$

On peut également obtenir ce corps en maintenant l'action de la chaleur sur le sulfate ammoniacal de cuivre au-dessous de 400° Far.; les trois quarts de l'ammoniaque se dégagent avec l'eau, puis il reste

$$2 (SO^3 . Cu O) + N H^3.$$

On sait bien que le sulfate de cuivre absorbe à froid 2 1/2 équivalens d'ammoniaque, et que le corps qui en résulte en perd 2 par la chaleur; ce qui corrobore pleinement les vues de Graham, auxquelles, d'ailleurs, mes résultats prêtent aussi un appui considérable.

Si on expose la poudre de couleur vert de pomme à l'action de l'air humide, elle devient bleue, en absorbant de l'eau, mais l'action est très lente; si, d'un autre côté, on l'humecte d'une petite quantité d'eau, il y



a un développement considérable de chaleur, et la coloration en bleu foncé se produit; s'il y a de l'eau en excès, on peut l'enlever en évaporant sous 100° Far.; mais un grand excès produit une décomposition complète. On a mouillé 2,820 grammes d'un peu d'eau et l'excès en a été chassé à 80° Far., pour s'assurer de la quantité d'eau qui se combine dans ce cas avec la poudre verte. La poudre bleue sèche pesait 3,605 grammes; or, la poudre verte avait pris 27,8 pour cent d'eau, correspondant à trois équivalens; on en déduit que la formule $NH^3 . CuO + SO^3$ devient probablement $(NH^3 . HO) . SO^3 + (CuO + 2HO)$.

Les résultats de l'action de beaucoup d'eau sur cette poudre donnent du sulfate d'ammoniaque, du sulfate ammoniacal soluble, et un sulfate basique vert bleuâtre, qui ne contient pas d'ammoniaque. On a analysé ce dernier sel pour pouvoir se rendre compte de cette réaction.

A. 3,710 grammes ont donné, après leur dessiccation, une poudre brune, pesant 3,106 grammes; ce qui correspond à 16,28 pour cent; cette poudre brune, dissoute dans l'acide muriatique et précipitée par le chlorure de baryum, a donné 1,766 grammes de sulfate de baryte, correspondant à 16,36 d'acide sulfurique pour cent.

B. 5,040 grammes d'un autre échantillon ont donné après leur dessiccation une poudre brune pesant 4,275 gram.; dissous dans de l'acide muriatique et précipités par du chlorure de baryum, ils ont donné 2,678 gram. de sulfate de baryte; d'où l'on tire la composition :

	Théorie.		Expér. A.	Expér. B.
SO^3	40,16	17,13	16,36	17,26
$4CuO$	158,40	67,52	»	»
$4HO$	36,00	15,35	16,28	15,18
	234,56	100,00		

Ainsi le sulfate basique qui résulte de cette réaction est le sulfate ordinaire, et les analyses données confirment la formule $SO^3 + 4CuO + 4HO$, qui avait paru douteuse. La décomposition peut être expliquée de la manière suivante, on fait abstraction de l'eau pour plus de simplicité :

$$3(SO^3 . NH^3) = 3NH^3 + 3SO^3$$
$$SO^3 + CuO + 2NH^3 = 2NH^3 + CuO + SO^3$$
$$SO^3 + 4CuO = 4CuO + SO^3$$
$$5(NH^3 . CuO)\,SO^3 \quad 5NH^3 + 5CuO \mid 5SO^3$$

En chauffant ce sel, il ne perd pas d'eau avant que la température ne soit parvenue à plus de 300° ; mais alors il la perd en entier, et la poudre brune, exposée à l'air, absorbe de nouveau cette eau, mais lentement ; en l'humectant, elle se combine rapidement avec l'eau, développe de la chaleur et reprend la proportion qu'elle contenait primitivement ; il en est de même de sa couleur.

II. *D'un nouveau sulfate basique de cuivre.*

Ayant trouvé, comme dans le cas précédent, que, par l'action de l'eau sur les composés ammoniacaux des métaux soumis à l'examen, on donnait naissance à une série de sels basiques, je désirai soumettre à un nouvel exa-

men quelques uns de ceux qui sont déjà connus, et particulièrement à l'effet de déterminer la fonction de l'eau qu'ils retiennent toujours. A cet effet, j'ai préparé différentes parties de sous-sulfate de cuivre, et je me suis bientôt aperçu que, d'après la quantité d'alcali employée dans la préparation, on donnait lieu en se servant de potasse à deux précipités distincts, l'un d'un vert bleuâtre généralement décrit, l'autre d'un vert pré, ressemblant à l'oxide de nickel hydraté. En se servant d'ammoniaque, on n'a obtenu que le premier, et j'ai trouvé que la formation du dernier avait lieu quand tout le cuivre avait été précipité, mais que la liqueur n'était pas encore alcaline. Il est singulier que ce sulfate n'ait pas été observé par quelques uns des chimistes qui ont examiné l'espèce commune. Je l'ai trouvé accidentellement dans le premier cas; mais j'ai rarement manqué depuis de l'obtenir parfaitement pur.

Il a été analysé de la manière suivante :

A. 7,124 gram. ont été desséchés jusqu'à ce que la dernière trace d'eau eût cessé d'apparaître; il restait une poudre brune pesant 5,614 gram., ou 78,8 pour cent. On l'a dissoute dans de l'acide muriatique, et on l'a précipitée par le chlorure de baryum; le sulfate de baryte obtenu pesait 1,851 gram., donnant 8,94 d'acide sulfurique pour cent, dans la poudre verte.

B. 3,887 gram., exposés à la température de 300° Far. dans un bain d'huile, ont laissé un résidu de 3,460 gram. On a enlevé le bain d'huile pour compléter la dessiccation à une température d'environ 500° Far.; après, il est resté 3,042 gram. On avait donc chassé :

Pendant la première période..	10,76	pour cent.
Pendant la seconde période...	10,52	»
Eau pour cent dans la poudre.	21,28	

La composition qui en résulte est :

	Théorie.		Expér. A.	Expér. B.
SO^3.......	40,16	8,83	8,94	»
8Cu O......	316,80	68,00	»	»
12H O	108,00	23,17	21,20	21,28
	464,96	100,00		

En humectant la masse brune provenant de la dessiccation de ce sel, il y a un développement considérable de chaleur, et elle se combine avec une grande quantité d'eau, formant une masse verte qui possède une couleur plus éclatante que celle qu'elle possédait originellement, et atteignant toujours un poids un peu plus élevé que celui qu'elle avait d'abord. La quantité d'eau avec laquelle elle se combine varie de 23 à 24 pour cent; il s'ensuit que la légère perte d'eau produite par l'analyse doit être attribuée à ce qu'une partie de l'eau chimiquement combinée a été chassée par la chaleur très modérée appliquée pour la dessiccation du précipité préparé pour l'analyse.

On doit remarquer qu'à la température de 300° Far. on chasse juste la moitié de l'eau; d'où il suit qu'il doit y avoir quelque différence dans les degrés d'affinité avec lesquels les deux quantités d'eau sont retenues. Ces raisons m'ont conduit à donner les formules suivantes pour ces sulfates basiques :

$$CuO . SO^3 . CuO + 6 (CuO + 2 HO),$$

$$\text{ou } CuO . SO^3 . CuO + 6CuO + 6HO + 6HO ;$$

le second groupe d'équivalens d'eau étant chassé par une température inférieure à celle qui est nécessaire pour en séparer le reste.

Thompson a depuis long-temps annoncé l'existence d'un sulfate basique de cuivre contenant deux équivalens d'oxide, et il admet qu'à l'état d'hydrate il retient deux équivalens d'eau. En ajoutant ce composé à ceux précédemment décrits, les sels basiques se suivent dans l'ordre suivant, en prenant le sulfate neutre pour point de départ :

Sulfate neutre réel . . . . $= Cu\,O + S\,O^3$.
Le même avec de l'eau saline. . . . . $= Cu\,O.H\,O + S\,O^3$.
Premier sel basique sec . $= Cu\,O.Cu\,O + S\,O^3$.
Le même, hydraté. . . . $= Cu\,O.Cu\,O + S\,O^3 + 2H\,O$.
Second sel basique. . . . $= (Cu\,O.Cu\,O)\,S\,O^3 + 2Cu\,O$.
Le même, hydraté. . . . $= (Cu\,O.Cu\,O)\,S\,O^3 + 2Cu\,O + 4H\,O$.
Troisième sel basique sec. $= (Cu\,O.Cu\,O)\,S\,O^3 + 2Cu\,O + 4Cu\,O$.
Le même, hydraté . . . . $= (CuO.CuO)\,S\,O^3 + 2Cu\,O + 4CuO + 6HO + 6HO$.

III. *Du chlorure ammoniacal de cuivre, et des composés qui en dérivent.*

En ajoutant de l'ammoniaque liquide à une dissolution de chlorure de cuivre, le précipité qui se forme d'abord se redissout dans un excès d'ammoniaque, et on obtient un liquide pourpre. En évaporant, un précipité bleuâtre floconneux se dépose, le liquide perd alors sa belle couleur pourpre et devient vert bleuâtre. Si on met la dissolution à cristalliser, le chlorure double de cuivre et d'ammonium se dépose : c'est ce composé que Henri et Cap (*Journal de pharmacie*, décembre 1837) ont pris à tort pour le chlorure ammoniacal, et ils ont donné à ce

dernier corps une constitution appartenant à un corps tout-à-fait différent, qui était le résultat de sa décomposition.

Pour obtenir le chlorure ammoniacal pur et cristallisé, on doit faire passer un courant de gaz ammoniac dans une dissolution de chlorure de cuivre saturée à chaud, jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord soit redissous en entier; la masse est maintenue presque bouillante par la condensation du gaz; en la mettant de côté pour la refroidir, le chlorure ammoniacal s'y dépose en petits octaèdres bien définis, ou bien en prismes carrés à sommets pyramidaux, d'une couleur bleue foncée. Ces cristaux doivent être desséchés, à la température ordinaire, entre des doubles de papier à filtrer et dans une place libre de toute vapeur acide; il est difficile, même avec le plus grand soin, d'empêcher la partie extérieure de la masse d'acquérir une teinte verte, provenant de la perte d'ammoniaque, ce qui affecte les résultats analytiques d'une manière correspondante.

Quoique l'existence de ce corps eût été généralement admise par les chimistes, il n'avait pas été analysé avant Henri et Cap; puisqu'il est nécessaire de corriger leur résultat, je donnerai le détail de mes analyses.

A. 5,823 gram. de cristaux, légèrement ternis, ont été dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et traités par l'hydrogène sulfuré. On a séparé le sulfure de cuivre par le filtre, et la liqueur ainsi que les eaux de lavage ont été évaporées au bain-marie. On a obtenu 5,211 de sel ammoniac, correspondant à 89,49 pour cent, contenant 28,83 d'ammoniaque.

B. 4,700 gram. de cristaux dissous dans l'acide mu-

riatique et précipités par la potasse caustique en excès, ont donné 1,692 d'oxide de cuivre, contenant 28,73 pour cent de cuivre.

C. 3,594 grammes de cristaux dissous dans un excès d'acide nitrique pur, et précipités par le nitrate d'argent, ont donné 4,672 de chlorure d'argent, ou 130,5 pour cent, contenant 32,19 de chlore.

La formule $Cu\,Cl + 2N\,H^3 + HO$ donne :

	Théorie.		Expérience.
Cl	35,42	32,11	32,19
Cu	31,60	28,65	28,73
$2N\,H^3$	34,28	31,08	28,83
H O	9,00	8,16	perte 10,25
	110,30	100,00	100,00

La perte d'ammoniaque provient évidemment ici de ce que la surface des cristaux était un peu ternie, et en même temps de ce que, dans toutes les évaporations de solutions ammoniacales, cet effet se produit. Néanmoins, les résultats de l'expérience s'accordent si bien avec ceux de la théorie, qu'il ne peut y avoir aucun doute sur la vérité de la formule adoptée ; elle ressemble à tous égards à celle du sulfate ammoniacal, et se trouve en accord parfait avec tous les principes expliqués dans la description de cette substance. Je pense donc que le chlore existe dans ces cristaux à l'état de sel ammoniac, et que la formule rationnelle est :

$$N\,H^3 . H\,Cl + Cu\,O . N\,H^3,$$

Quand on soumet ces cristaux à l'action de la chaleur, ils fondent et il s'en échappe de l'ammoniaque avec de

la vapeur d'eau ; je n'ai pu réussir à éliminer de l'eau sans causer en même temps une perte d'ammoniaque ; à cet égard, ils ressemblent au sulfate ammoniacal. A la température de 300°, on en sépare tout l'oxigène à l'état d'eau avec la moitié de l'ammoniaque, et il reste une belle poudre d'un vert pomme, ressemblant beaucoup à celle que donne le sulfate, et qui contient le reste de l'ammoniaque avec tout le chlorure de cuivre. Ainsi 4,064 grammes de cristaux ont été chauffés au bain d'huile jusqu'à ce que le dégagement de l'eau et de l'ammoniaque eût cessé; la poudre verte restante pesait 3,109, ou 76,5 pour cent ; d'après la théorie, le résidu Cl . Cu N H^5 devrait peser 76,3 pour cent, puisque O H . N H^3 a été chassé. Quand ce corps Cl . Cu N H^3 est exposé à une température plus élevée, il se décompose en chlorhydrate d'ammoniaque, qui se sublime, et il reste du sous-chlorure de cuivre ; il se dégage en même temps de l'azote et de l'ammoniaque. L'ammoniaque est retenue par une affinité si puissante, qu'on ne peut la chasser à aucune température sans décomposer la substance en entier.

L'existence de ce corps a été indiquée par Graham, comme étant le résultat de l'absorption d'ammoniaque par le chlorure de cuivre à une température élevée. A la température ordinaire, le chlorure de cuivre absorbe trois équivalens d'ammoniaque ; deux en sont facilement chassés, mais le troisième y est retenu avec force, et c'est lui qui constitue avec le chlorure le corps qui vient d'être décrit. Nous pouvons donc regarder les chlorures ammoniacaux formés par l'ammoniaque liquide et sèche, comme des composés correspondans ; ainsi

$$NH^3 Cu Cl + NH^3 . HO$$
$$NH^3 Cu Cl + NH^3 . NH^3;$$

un équivalent d'eau du premier remplace un équivalent d'ammoniaque du second, et tous deux donneraient par la chaleur, en perdant respectivement $NH^3 . HO$ et $2NH^3$, le corps $NH^3 . Cu . Cl$.

IV. *D'un nouveau chlorure basique de cuivre.*

Le corps $Cl . Cu NH^3$ traité par l'eau se décompose; le chlorure ammoniacal de cuivre qui vient d'être décrit s'y dissout ainsi qu'une quantité de sel ammoniac, tandis qu'une poudre d'un vert bleuâtre demeure sans se dissoudre; elle ne contient pas d'ammoniaque. En la chauffant, elle cède de l'eau et devient brune; en l'exposant à l'air, elle réabsorbe une certaine quantité d'eau. Son analyse a été faite de la manière suivante :

A. 1,901 grammes, desséchés au moyen de la lampe à alcool, ont donné une poudre d'un brun chocolat, qui pesait 1,522 gram., ce qui correspond à 80,06 pour cent. Les 1,522 gram. ont été dissous dans l'acide nitrique et précipités par le nitrate d'agent. Le chlorure d'argent produit pesait 0,964 gram., soit 50,71 pour cent pour la poudre verte et contenant 12,51 de chlore.

B. 2,678 grammes, desséchés à la lampe à alcool, ont donné 2,143 grammes de poudre brune, ou 86,02 pour cent; on a fait bouillir cette poudre dans une dissolution de potasse caustique; on a lavé l'oxide tant que les eaux étaient parfaitement exemptes de traces d'alcali libre; on a obtenu 1,891 d'oxide de cuivre, ou 70,61 pour cent de la poudre verte, équivalant à 56,31 de métal.

Ces résultats ont conduit à la formule $Cu\,Cl + 4Cu\,O + 6H\,O$, qui donne :

	Théorie.		Expér. A.	Expér. B.
Cl	35,42	12,68	12,51	»
5Cu	158,00	56,55	»	56,31
4O	32,00	11,45	»	»
6H O	54,00	19,32	19,94	19,98
	279,42	100,00		

$$\left.\begin{array}{l} Cu\,Cl + 4Cu\,O \\ 4Cl\,H + 4N\,H^3 \\ Cu\,Cl + 3N\,H^3 \end{array}\right\} = 6.Cu\,Cl\,.\,N\,H^3 + 4H\,O.$$

Cette coïncidence est entièrement satisfaisante.

Cet oxichlorure diffère donc de celui analysé par Berzélius, en ce qu'il contient, pour la même quantité de chlorure de cuivre, un atome d'oxide de cuivre et deux d'eau de plus. La relation qui existe entre ce chlorure et le chlorure ordinaire peut très bien être démontrée en disposant les deux formules de la manière suivante :

Oxichlor. ordinaire. $Cu\,Cl\,.\,Cu\,O + 2(Cu\,O + 2H\,O)$.
Oxichlor. nouveau.. $Cu\,Cl\,.\,Cu\,O + 3(Cu\,O + 2H\,O)$.

V. *D'un autre nouveau chlorure basique de cuivre.*

J'avais remarqué en préparant à plusieurs reprises, dans le cours de ces recherches, du vert de Brunswick, que quelques uns des échantillons qui avaient été produits par une précipitation moins parfaite, par l'alcali employé, avaient une couleur moins brillante, et différaient par leur aspect de l'oxichlorure ordinaire. En

conséquence de cette observation, j'ai soumis ces échantillons à un examen, duquel il résulte qu'on peut préparer deux oxichlorures par l'action d'une base sur un excès de dissolution de chlorure de cuivre; celui qu'on produit généralement est le vert de Brunswick, dont la formule est Cu Cl + 3Cu O + 4H O, mais qu'en employant une quantité de base moins forte encore on obtient une substance différente.

Ce nouvel oxichlorure ressemble beaucoup par son aspect à celui dont on a fait mention en dernier lieu; mais on le distingue de prime abord du vert de Brunswick parce que sa couleur est plus pâle; en le chauffant, il commence par devenir brun, et laisse enfin une poudre noire. En mouillant cette poudre, elle s'éteint en dégageant beaucoup de chaleur, et devient d'une couleur verte brillante, plus éclatante que celle du vert de Brunswick. On peut par la chaleur en chasser l'eau absorbée, et à plusieurs reprises, sans que cela donne lieu à une décomposition totale. Les analyses de cet oxichlorure ont été faites de la manière suivante :

A. 12,390 grammes, desséchés par une lampe à alcool, ont donné une poudre noire qui pesait 9,725, soit 78,49 pour cent. Ces 9,725 grammes ont été humectés par de l'eau et ont repris la couleur verte riche; l'excès d'eau qui était très faible en a été chassé à la température de 100° Far.; on a trouvé que la poudre verte pesait 11,670 grammes et avait absorbé 16,78 d'eau pour cent.

B. 5,155 grammes de la poudre verte formée de cette manière, ont été maintenus à la température de 180° jusqu'à ce qu'ils eussent cessé d'abandonner de l'eau; elle avait acquis une couleur d'un brun chocolat et pesait

4,584. Elle avait donc perdu 11,08 de l'eau qu'elle contenait.

C. 6,185 grammes de la même poudre verte, desséchés à 500° Far., ont donné 5,144 de poudre noire, soit 83,17 pour cent; d'où il suit qu'elle avait perdu 16,83 d'eau pour cent.

D. Les 4,584 grammes de B ont été dissous dans de l'acide nitrique étendu et précipités par le nitrate d'argent; le chlorure recueilli, lavé et séché, pesait 4,099, correspondant à 79,51 pour cent, et donnant 20,61 de chlore pour la poudre de couleur verte éclatante.

E. Les 5,144 grammes de C ont été dissous dans de l'acide muriatique dilué et traités par une dissolution bouillante de potasse; l'oxide de cuivre, après avoir été recueilli et bien lavé, a été calciné. On en a obtenu 4,112, correspondant à 79,93 pour cent, qui contiennent 63,78 de cuivre.

Il s'ensuit donc que l'oxichlorure sec peut s'unir en trois proportions avec l'eau; ainsi :

En poudre d'un vert pâle, 100 d'oxichlorure prennent 27,4 d'eau.
En poudre d'un vert éclatant, 100 d'oxichlorure prennent 20,2 d'eau.
En poudre brune, 100 d'oxichlorure prennent 6,9 d'eau.

Mais 6,9, 20,2 et 27,4 sont à peu près dans le rapport de 1, 3 et 4.

Il résulte de C, D et E que l'oxichlorure sec est composé de :

	Théorie.		Expérience.
Cl	35,42	24,22	23,59
3Cu......	94,80	64,84	63,78
2O.......	16,00	10,94	10,77
	146,22	100,00	98,14

Il est évident que l'oxichlorure sec se combine avec un, deux, trois et quatre équivalens d'eau, dans les trois conditions différentes, dans lesquelles il existe, et de là viennent les formules :

1. Cu Cl + 2Cu O
2. Cu Cl + 2Cu O + H O
3. Cu Cl + 2Cu O + 3H O
4. Cu Cl + 2Cu O + 4H O

La découverte de ce corps fait reconnaître quelques relations très intéressantes de cette classe de substances; ainsi cet oxichlorure est évidemment le plus simple, puisqu'il est en relation avec le chlorure hydraté cristallisé, comme

Cu Cl + 2Cu O l'est avec Cu Cl + 2H O;

et comme le premier atome d'eau est retenu si fortement, il indique le passage de

Cu Cl + H O + 2 Cu O

vers

Cu Cl + Cu O + 2Cu O;

oxichlorures ordinaires privés d'eau, mais se combinant tous deux avec des quantités additionnelles d'eau, et acquérant la couleur brillante verte qui les caractérise respectivement; et la condition dans laquelle ce sel retient le plus d'eau, lui donne une composition qui rappelle à

l'esprit les hydrates cristallisés de beaucoup de chlorures de la même classe, comme

$$Cu\,Cl + 2Cu\,O + 4H\,O,$$

comparé à

$$Ca.\,Cl + 2H\,O + 4H\,O,$$

et

$$Mg\,Cl + 2H\,O + 4H\,O.$$

J'aurai occasion d'avoir recours à ces corps en parlant de leurs analogues parmi les composés de zinc. L'autre oxichlorure nouveau est analogue aux chlorures qui cristallisent avec quatre atomes d'eau, comme ceux de manganèse et de fer.

Quand cet oxichlorure sec est exposé à un courant de gaz ammoniac sec, il se fait une absorption avec un léger dégagement de chaleur; mais la masse reste brune, quoiqu'on continue de faire passer le courant long-*temps* après son refroidissement. En faisant passer de l'ammoniaque sur l'oxichlorure à l'état hydraté, il devient bleu, perd de l'eau, et le tout est évidemment décomposé. En mouillant la masse brune, il se forme un oxichlorure hydraté et une liqueur bleue, ce qui dénote une décomposition totale.

Le gaz ammoniac sec en agissant sur de l'oxichlorure sec a donné les résultats suivans :

I. 4,801 grammes d'oxichlorure ont absorbé 0,504 de gaz ammoniac, soit 10,4 pour cent.

II. 3,970 grammes d'oxichlorure ont absorbé 0,436 de gaz ammoniac, ou 11,1 pour cent.

Ces nombres donnent à peu près un équivalent pour la

proportion de gaz absorbé, et la masse brune qui en résulte a évidemment la formule :

$$Cu\,Cl + 2Cu\,O + N\,H^3,$$

d'après laquelle 100 auraient dû absorber 11,8 de gaz ammoniac.

Maintenant, en prenant $N\,H^3 = H\,Ad$, la relation de ces corps avec ceux qui ont été indiqués les derniers, devient très remarquable ; car dans la série

$$Cu\,Cl + 2Cu\,O + Cu\,O$$
$$Cu\,Cl + 2Cu\,O + H\,O$$
$$Cu\,Cl + 2Cu\,O + H\,Ad$$

Cu et H, aussi bien que O et Ad, se remplacent mutuellement.

VI. *De l'oxide ammoniacal de cuivre.*

J'avais examiné très souvent et dans des circonstances très variées les précipités produits par l'ammoniaque dans des dissolutions du sulfate, du nitrate et du chlorure de cuivre, dans le but de m'assurer si on pouvait produire des composés semblables à ceux qui prennent naissance dans des conditions pareilles avec des dissolutions mercurielles. Dans tous ces cas, j'ai trouvé que les précipités étaient des sels basiques qui suivaient une certaine loi dans leur composition, et qui ne contenaient pas d'ammoniaque. En effet, on aurait pu prévoir un résultat pareil par ce qui a été démontré dans ce Mémoire ; c'est-à-dire que les composés ammoniacaux de cuivre qui sont insolubles sont décomposés par l'eau, en donnant un sel

ammoniacal soluble et un sel basique qui ne contient pas d'ammoniaque.

Pourtant, dans une occasion, en traitant une dissolution de chlorure de cuivre par l'ammoniaque, j'ai obtenu un précipité d'une couleur bleue remarquable, se rapprochant de celle de l'hydrate d'oxide ou du verdet. Dans cette opération, j'en ai obtenu une quantité suffisante pour en faire l'examen, et je n'ai pas depuis étudié les circonstances qui sont favorables à sa préparation, l'échantillon que j'avais obtenu était suffisant pour en déterminer les propriétés et la composition.

Cette poudre n'a pas été affectée par des lavages répétés auxquels je l'ai soumise; car je craignais que l'ammoniaque provînt d'une trace de sel ammoniac qui s'y serait attachée. On peut la chauffer à 300° Far. sans qu'elle subisse d'altération; mais au-dessus de cette température, elle se décompose rapidement en *faisant* entendre une espèce de sifflement. Elle donne beaucoup d'ammoniaque, d'azote et une grande quantité d'eau. Le résidu est coloré en rouge ; il consiste en un mélange de protoxide de cuivre et de cuivre métallique.

En la dissolvant dans de l'acide nitrique dilué, elle ne donne pas de précipité avec le nitrate d'argent. Les élémens sont donc l'ammoniaque, l'eau et l'oxide de cuivre.

On a fait l'analyse comme suit :

A. 3,410 grammes ont été dissous dans de l'acide muriatique, et la dissolution a été décomposée par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de cuivre a été séparé, le liquide filtré, et les eaux de lavage ont été évaporées au bain-marie : on a obtenu 1,634 grammes de sel ammo-

niac, ce qui correspond à 15,70 d'ammoniaque pour cent.

B. 3,752 grammes ont été dissous dans de l'acide muriatique dilué et décomposés par la potasse bouillante. L'oxide de cuivre précipité a été recueilli et calciné; il pesait 2,146 grammes, ou 57,19 pour cent.

La différence est évidemment due à l'eau. On en a tiré la formule

$$3Cu\,O + 2N\,H^5 + 6H\,O,$$

qui donne :

	Théorie.		Expérience.
3Cu O.......	118,80	57,37	57,19
$2N\,H^5$.......	34,28	16,55	15,70
6H O........	54,00	26,08	27,11
	207,08	100,00	100,00

Ce résultat se rapproche assez des nombres donnés par le calcul pour pouvoir adopter la formule; mais je ne chercherai pas à l'arranger d'après quelque idée théorique. La substance appartient évidemment à la même classe que les oxides fulminans d'argent et de mercure, mais sa force détonnante est inférieure même à celle de ce dernier.

VII. *Du nitrate ammoniacal de cuivre.*

On peut préparer ce sel, dont l'existence et quelques propriétés ont été indiquées par les chimistes, par le même procédé que celui dont on se sert pour préparer le chlorure ammoniacal de cuivre, en substituant du nitrate au chlorure. Il cristallise en une masse confuse de petits octaèdres, dont la forme ne peut être déterminée que très difficilement. Il se dissout facilement dans l'eau;

en ajoutant un acide à sa dissolution, il donne le nitrate basique ordinaire.

Il se décompose par la chaleur d'une manière très remarquable : il s'en dégage des traces d'ammoniaque, mais sans eau, si le sel a été complètement desséché ; de petits points noirs d'oxide de cuivre apparaissent, le sel fond, et en continuant de chauffer, il fait explosion en faisant entendre un sifflement ; il y a formation d'un nuage épais de matières gazeuses, tandis que la partie intérieure du vaissseau reste couverte par de l'oxide de cuivre. On a fait différentes tentatives, mais infructueuses, pour ménager la décomposition, afin de pouvoir déterminer l'oxide restant, même quand le sel, réduit en poudre, était recouvert dans un creuset de platine par de l'acide nitrique ou chlorhydrique concentré; la chaleur volatilisait les acides, et le sel restant subissait sa décomposition explosive, comme si on n'avait employé aucun moyen pour le prévenir.

On ne connaît aucune analyse quantitative de ce corps ; et comme les circonstances remarquables qui accompagnent sa décomposition par le feu rendent sa composition intéressante, on en a fait l'analyse suivante :

5,982 grammes ont été introduits dans un ballon avec une dissolution de potasse ; le ballon était muni d'un tube recourbé, plongeant dans une jarre élevée, contenant de l'eau et de l'acide muriatique. On a fait bouillir le liquide dans le ballon jusqu'à ce que toute l'ammoniaque fût chassée, et que plus de la moitié du liquide eût passé à la distillation. Le liquide de la jarre a été évaporé à sec au bain-marie, et le sel ammoniac obtenu

pesait 4,717 ou 78,85 pour cent, contenant 25,23 d'ammoniaque.

Le résidu resté dans le ballon a été étendu d'eau et filtré; l'oxide de cuivre pesait 1,856 gram., correspondant à 31,03 pour cent.

Ces nombres conduisent à la formule $Cu\,O \,.\, N\,O^5 + 2N\,H^3$, qui donnerait :

	Théorie.		Expérience.
Cu O.......	39,60	30,94	31,03
$N\,O^5$........	54,14	42,28	»
$2N\,H^3$......	34,28	26,78	25,23
	128,02	100,00	

Puisque, pendant la formation du nitrate ammoniacal, le premier degré consiste dans la production du sous-nitrate ordinaire de cuivre, on doit nécessairement regarder l'acide nitrique, dans le dernier produit, comme étant à l'état de combinaison avec de l'ammoniaque, et la formule empyrique ci-dessus doit devenir, en prenant une forme rationnelle,

$$(N\,H^3 \,.\, H\,O)\,N\,O^5 + Cu\,N\,H^2;$$

d'où il suit que le cuivre, dans ce composé, est uni à de l'amidogène.

Il est aisé maintenant d'expliquer les différentes circonstances par lesquelles ce corps diffère des chlorures et sulfates ammoniacaux constitués de la même manière, et que nous venons de décrire. Le départ de l'eau et de l'ammoniaque ne peut pas se faire par l'application de la chaleur, puisque le second groupe $Cu\,N\,H^2$ n'est pas de nature à les remplacer. La trace d'ammoniaque qui se

dégage provient probablement d'une expulsion de H N H² par Cu N H². Le sel résiste presque parfaitement à la décomposition, jusqu'à ce que le nitrate d'ammoniaque fonde et commence à se décomposer, et alors la combustion subite de l'amidogène et du cuivre, dans l'oxigène du bioxide d'azote, donne lieu à la réaction explosive qui distingue ce corps.

Je me reporterai à quelques observations que j'ai faites sur le nitrate ammoniacal d'argent découvert par Georges Mitscherlich, pour placer la nature particulière de ce corps sous un point de vue plus clair. En analysant ce nitrate, il a obtenu la formule $N O^5 + Ag O + 2N H^3$, et j'ai vérifié ses résultats, puisque j'ai obtenu 52,46 d'argent au lieu de 52,83, qu'indique la formule. Cette formule est tout-à-fait égale à celle donnée par le nitrate ammoniacal de cuivre; et de même ici, l'action de l'ammoniaque consiste d'abord dans la séparation de l'oxide d'argent qui se dissout ensuite dans l'excès d'ammoniaque ajouté. En donnant à la formule sa véritable construction naturelle, elle devient :

$$(N H^3 . H O) N O^5 + Ag N H^2 ;$$

et la justesse de cette vue est corroborée par une réaction très curieuse que Georges Mitscherlich ne paraît pas avoir observée.

Par la chaleur, le sel fond; il se dégage de l'azote et de l'ammoniaque, tandis qu'il se sépare de l'argent à l'état métallique; et en coulant la masse fondue dans le tube, on obtient un miroir aussi beau que celui que donne le nitrate d'argent avec l'ammonialdéhyde. Quand le tube est refroidi, la masse fondue se solidifie, et on

trouve que c'est du nitrate d'ammoniaque. Je regarde ceci comme une preuve convaincante de l'existence d'un amidide d'argent dans ce sel; la réduction facile, le dégagement simultané des élémens de l'amidogène, et l'isolement du nitrate d'ammoniaque non altéré, quand la chaleur n'est pas poussée trop loin, ne permettent pas de se tromper sur la nature particulière de ce corps. J'ajoute que, dans le composé analogue de cuivre, l'amidide de cuivre n'est pas décomposé si facilement; ses élemens restent unis jusqu'à ce le nitrate d'ammoniaque commence à se décomposer, et alors il y a une combustion rapide du cuivre et de l'amidogène par l'oxigène du protoxide d'azote formé.

Quoique le cuprammonium (*ammonia-coper element*) du sulfate ammoniacal de cuivre ne puisse être privé d'eau, pourtant, dans les sels d'argent, le sulfate ammoniacal et les composés congenères cristallisent sans cet équivalent d'eau, et la formule empyrique de ces sels, qui sont devenus dans les mains de Eilard Mitscherlich un des plus beaux exemples d'isomorphisme,

$$\begin{array}{l} S\,O^3 + Ag\,O + 2N\,H^3 \\ Cr\,O^3 + Ag\,O + 2N\,H^3 \\ Se\,O^3 + Ag\,O + 2N\,H^3 \end{array}$$

devient, d'après les principes posés plus haut :

$$\left.\begin{array}{l} S\,O^3 \\ Cr\,O^3 \\ Se\,O^3 \end{array}\right\} + N\,H^3.H\,O + Ag\,N\,H^2.$$

Je n'ai examiné que le sulfate, et je n'ai observé aucun nouveau fait dans son histoire.

En dissolvant du chlorure d'argent dans de l'ammoniaque, on obtient des tables rhomboïdales blanches et opaques, qui constituent un chlorure ammoniacal ; elles perdent pourtant de l'ammoniaque aussitôt qu'on les retire de la dissolution, et par cette raison leur analyse quantitative a été impossible.

VIII. *Du chlorure ammoniacal de zinc.*

En ajoutant de l'ammoniaque liquide à une dissolution de chlorure de zinc, le précipité blanc qu'on obtient d'abord se redissout, et la liqueur incolore donne des cristaux en s'évaporant; mais les cristaux, d'après certaines circonstances, présentent un aspect différent, et possèdent également des propriétés et une composition différentes. Je dois donc donner les méthodes propres à obtenir chaque variété dans un état qui en permette un examen exact; le meilleur moyen consiste à prendre une dissolution concentrée et chaude de chlorure de zinc dans l'eau, d'y faire passer un courant de gaz ammoniac jusqu'à ce que le précipité soit redissous, de filtrer rapidement pour séparer quelques traces de matière qui pourraient encore rester non dissoutes, et de laisser refroidir. Pendant le refroidissement, il se dépose une substance en très petites tables brillantes, d'un lustre de perle, et dont le toucher est particulièrement doux et ressemblant à celui du talc; mais après le refroidissement, il se forme par l'évaporation un sel complètement différent, qui cristallise en groupes

radiés ou bien en prismes carrés d'un lustre vitreux brillant, et durs au toucher. J'indiquerai ces sels sous les noms de chlorure ammoniacal cristallisé en tables, et chlorure ammoniacal prismatique.

Pour analyser le chlorure ammoniacal cristallisé en tables, on s'est servi de la méthode suivante :

A. 3,374 grammes, dissous dans de l'acide nitrique dilué et précipités par le nitrate d'argent en excès, ont donné 4,295 grammes de chlorure d'argent, lavé avec soin et desséché ; cela équivaut à 127,3 pour 100, qui contiennent 31,40 de chlore.

Il découle nécessairement de la préparation de cette substance, que le nombre d'atomes du métal est égal à celui du chlore, et que celui de l'ammoniaque est double, comme cela a lieu pour le sel de cuivre correspondant. La détermination du chlore était donc suffisante pour déterminer la composition du tout. Ainsi la formule $Zn\,Cl + 2NH^3 + HO$ donne :

	Théorie.		Expérience.
Zn.......	32,30	29,10	»
Cl	35,42	31,89	31,40
$2NH^3$....	34,28	30,90	»
H O......	9,00	8,11	
	111,00	100,00	

La composition de ce corps correspond donc en tout point à celle du chlorure ammoniacal de cuivre ; et, guidé par des considérations semblables, j'arrangerai ses constituans d'après cette théorie :

$$NH^3.HCl + NH^3.ZnO.$$

En chauffant ce corps, il perd de l'eau et de l'ammoniaque; le résultat obtenu confirme pleinement les données précédentes. Ainsi :

3,739 grammes de ce chlorure cristallisé en tables, portés à la température de 300°, jusqu'à ce que la perte d'eau et d'ammoniaque eût cessé, ont laissé une poudre blanche pesant 2,900 grammes, ou 77,56 pour 100.

Dans une autre expérience, 4,457 grammes, maintenus à la température de 300°, ont laissé 3,436 grammes de matière blanche, correspondant à 76,87 pour 100. D'après la théorie, il y aurait, en supposant que la réaction soit la même que dans les séries du cuivre :

Zn Cl.....	60,99	et	NH^3.....	15,45
NH^3......	15,45		H O......	8,11
	76,44			23,56

Après la perte de NH^3HO, il reste $NH^3.ZnCl$. En chauffant cette poudre davantage, elle fond en un liquide limpide et sans couleur, ou d'une légère teinte jaune, et elle perd de l'ammoniaque; par le refroidissement, elle se prend en masse d'apparence gommeuse. On l'examinera plus exactement dans la suite.

La forme et les caractères extérieurs du chlorure ammoniacal prismatique de zinc ont déjà été donnés; son analyse a été faite de la manière suivante :

A. 2,851 grammes ont été dissous dans de l'acide nitrique étendu, et précipités par le nitrate d'argent; le chlorure, recueilli, lavé et desséché, pesait 4,550 grammes, ou 160 pour 100, contenant 39,47 de chlore.

B. 3,540 grammes ont été dissous dans de l'acide muriatique étendu, et précipités par du carbonate de soude; le précipité a été recueilli, lavé soigneusement, et après avoir été desséché, on l'a calciné avec son filtre : l'oxide de zinc, en tenant compte des cendres, pesait 1,573 grammes, ou 44,43, contenant 35,61 de zinc métallique. Dans ce composé, le zinc et le chlore sont dans la proportion d'atome à atome; il contient aussi de l'eau et de l'ammoniaque, et en calculant d'après la formule $2(ClZn) + 2NH^3 + HO$, on trouve :

	Théorie.		Expérience.
2Cl	70,84	39,64	39,47
2Zn	64,60	36,14	35,61
2N H³	34,28	19,18	24,92
H O	9,00	5,04	
	178,72	100,00	100,00

Ainsi ce chlorure ammoniacal prismatique diffère du sel cristallisé en tables en ce qu'il contient, pour la même quantité d'ammoniaque et d'eau, une quantité double de chlorure de zinc, et il a été produit évidemment par la perte de la moitié de l'ammoniaque et de l'eau, combinés dans le sel cristallisé en tables, pendant l'évaporation du liquide. On peut donc représenter la véritable nature de ce sel comme étant un composé de chlorure de zinc avec le sel cristallisé en tables, ainsi :

$$ZnCl + NH^3.HCl + NH^3 ZnO,$$

et en se ressouvenant des remplacemens fréquens de l'eau de cristallisation par $NH^3 = HAd$, quelques relations remarquables se présentent comme

$$ZnCl + NH^3 . HCl + HAdHO,$$
$$ZnCl + NH^3 . HCl + 2HO,$$

et de nouveau

$$CuCl + NH^3HCl + 2HO.$$

Il s'ensuit donc que ce sel prismatique s'assimile d'une manière très remarquable aux chlorures doubles de zinc, de cuivre et d'ammonium, avec de l'eau de cristallisation. Cette manière de voir se trouve en outre corroborée par les effets que la chaleur exerce sur ce corps.

En chauffant ce chlorure ammoniacal, il laisse dégager de l'eau et de l'ammoniaque, et se fond en une masse transparente, qui résiste à une température considérable; par le refroidissement, ce résidu forme une masse ressemblant à de l'ambre pâle, n'ayant que peu ou point de traces d'arrangement cristallin, mais fissuré comme du verre étoilé. On a fait les expériences suivantes pour déterminer la proportion d'eau et d'ammoniaque chassées par cette opération :

A. 3,250 grammes du chlorure ammoniacal prismatique ont donné 2,758 grammes d'une masse transparente gommeuse; ce qui correspond à 84,81 pour 100.

B. 12,435 grammes ont donné, par le même traitement, 10,748, ou 86,47 pour 100.

On peut calculer, d'après ce résultat, la nature de la substance restante; toute l'eau est chassée, et en outre autant d'ammoniaque qu'il en faut pour la perte de poids. D'où il résulte :

$ZnCl$ ……	75,78	et	NH^3 ……	9,59
NH^3 ……	9,59		HO ……	5,04
	85,37			14,63

Il est donc évident que précisément la moitié de l'ammoniaque est chassée avec l'eau; il reste de l'ammoniaque avec du chlorure de zinc, arrangé comme suit :

$$ZnCl + (NH^3 . ZnCl).$$

Le corps $NH^3 . ZnCl$, déjà indiqué, uni à du chlorure de zinc, constitue un chlorure double anhydre, analogue à celui de zinc et d'ammonium, ou de potassium.

Quand on chauffe le corps $NH^3 . ZnCl$, il perd graduellement de l'ammoniaque, et se fond de la même manière en une substance d'apparence gommeuse; mais il est inutile de rapporter les résultats numériques, puisqu'ils ont été donnés, d'autant plus que l'élimination de l'ammoniaque n'a pas lieu aussi nettement que quand la portion qu'on doit enlever est associée à un équivalent d'eau.

En chauffant ce corps presque au rouge, il entre en ébullition, mais ne perd pas d'ammoniaque; il se volatilise et se condense en gouttes ressemblant à de l'ambre, possédant tous ses caractères originaux. Mais en le chauffant avec de la chaux sèche, il y a un dégagement d'ammoniaque immédiat et copieux; en le traitant par l'eau, il se décompose; du chlorure ammoniacal probablement prismatique se dissout, et il reste une poudre blanche, qui est un oxichlorure d'une constitution très remarquable. Le même oxichlorure se produit par l'ac

tion de l'eau sur la poudre blanche $NH^3.ZnCl$, et je traiterai de la composition et des propriétés de cet oxichlorure, sans m'inquiéter au moyen de quel chlorure ammoniacal de zinc il a été obtenu.

IX. *De l'oxichlorure de zinc obtenu par l'action de l'eau sur* NH^3ZnCl *ou* $NH^3 + 2ZnCl$.

La substance ainsi obtenue est d'un blanc de lait, sans saveur et insoluble dans l'eau; en la chauffant, elle donne de l'eau; mais si on la calcine, elle donne quelques vapeurs de chlorure de zinc et se décompose complètement; en y ajoutant de l'eau, on extrait un peu de chlorure de zinc, et il reste une combinaison encore plus basique. La quantité d'eau que cet oxichlorure retient est très variable; une légère différence dans la température dont on fait usage pour le dessécher peut considérablement changer la proportion combinée. Une certaine quantité, préparée en faisant agir l'eau sur NH^3ZnCl, et desséchée à la température d'environ 180° F., a donné les résultats suivans :

A. 2,404 grammes, desséchés jusqu'à ce que toute trace d'eau eût disparu, ont donné un résidu de teinte grise, pesant 2,043. Ces 2,043, dissous dans de l'acide nitrique dilué et précipité par le nitrate d'argent, ont donné 0,975 grammes de chlorure sec, ce qui correspond à 40,56 pour 100, contenant 10,01 de chlore.

La quantité d'eau perdue était de 0,361, correspondant à 15,02 pour 100; mais comme le chlore se trouve à l'état de chlorure de zinc et que le reste est de l'oxide

de zinc, on peut en déduire facilement la composition, et on trouve :

$$\begin{aligned} Cl\ 10{,}01 + Zn\ 9{,}13 &= 19{,}14 = ZnCl \\ O\ 13{,}07 + Zn\ 52{,}77 &= 65{,}84 = ZnO \\ &\ \ 15{,}02 = HO \\ &\overline{100{,}00} \end{aligned}$$

$$\text{Mais } \frac{52{,}77}{9{,}13} = 5{,}78. \text{ Et } \frac{10}{15} = \frac{34{,}42}{53{,}2}, \text{ ou } 6\,HO.$$

Donc la formule empirique est $ZnCl + 6ZnO + 6HO$.

En desséchant cet oxichlorure à la température ordinaire, il retient une quantité d'eau beaucoup plus considérable; en effet, elle est presque le double, puisque la poudre ainsi préparée a donné par la dessiccation de 23,5 à 23 pour 100 d'eau.

Pour en établir la proportion exacte, on a fait l'analyse suivante :

B. 2,078 d'oxichlorure, préparés par l'action de l'eau sur $NH^3.ZnCl$, et desséchés à la température ordinaire, ont donné, en les privant d'eau par la lampe à alcool, un résidu grisâtre pesant 1,590, correspondant à 76,51 pour 100; donc 23,49 d'eau.

Le résidu a été dissous dans de l'acide nitrique, et précipité par le nitrate d'argent; le chlorure d'argent, lavé et desséché, pesait 0,690, ou 33,21 pour 100, contenant 8,29 de chlore.

Le zinc ayant été déterminé par la méthode déjà mentionnée, il résulte que dans ce corps il y aurait 10 atomes d'eau au lieu de 6, d'où l'on tire les formules suivantes pour ces oxichlorures :

	Desséché à 212°.		Expérience.
Cl........	35,42	9,74	10,01
7Zn.......	226,10	62,20	»
6O........	48,00	13,20	»
6H O......	54,00	14,86	15,02
	363,52	100,00	

	Desséché à l'air libre.		Expérience.
Cl........	35,42	8,86	8,29
7Zn.......	226,10	56,59	»
6O........	48,00	12,01	»
10H O.....	90,00	22,54	23,49
	399,52	100,00	

Quand cet oxichlorure a été desséché en prenant la précaution de ne pas trop le chauffer, et qu'on l'expose à l'air, 100 parties en absorbent environ 15 d'eau, correspondant à 4 équivalens, et qu'on ne peut en chasser à la température de l'eau bouillante. Il paraît donc que dans ce cas il y a formation d'un hydrate défini.

Quand on décompose une dissolution de chlorure de zinc par l'ammoniaque, ajoutée de manière à ce qu'une partie du précipité soit dissoute, il se produit un oxichlorure hydraté, qui est le même que celui que je viens de décrire.

C. 4,60 grammes de cet oxichlorure, desséchés à la température ordinaire, chauffés à la lampe à alcool jusqu'à ce que la perte d'eau eût cessé, ont laissé pour résidu l'oxichlorure grisâtre sec, pesant 3,510 grammes; soit 76,3 pour 100, ou 23,7 d'eau.

Le résidu 3,510, dissous dans l'acide nitrique et pré-

cipité par le carbonate de soude, a donné 3,237, ou 70,22 pour 100 d'oxide de zinc pur et calciné, ce qui correspond à 56,28 de zinc.

D. Une certaine quantité, prise du même filtre, a été desséchée à 212°; elle avait le même aspect que la précédente. 3,165 grammes desséchés ont donné 2,690 de résidu; soit 85,0 pour 100, équivalant à 15,0 d'eau. Le résidu, dissous dans de l'acide nitrique et précipité par le nitrate d'argent, a donné 1,223 grammes de chlorure d'argent fondu, ou 38,64, contenant 9,53 de chlore.

D'où il suit que cet oxichlorure était composé de :

Desséché à 60°.		Desséché à 212°.	
Cl.....	»	Cl.....	9,53
Zn.....	56,28		
HO,...	23,70	HO...	15,00

ce qui s'accorde avec les résultats des formules théoriques de l'oxichlorure examiné en dernier lieu. Quand l'ammoniaque employée n'est pas en quantité suffisante pour précipiter tout le zinc, l'oxichlorure est différemment constitué, et il est le même que celui décrit par Schindler, qui est analogue à l'oxichlorure de cuivre. Il paraît que Schindler a desséché les portions qu'il a analysées à la température de 212°; car j'ai trouvé que cet oxichlorure retenait 4 équivalens d'eau à 100° F. La formule est alors

$$ZnCl + 3ZnO + 4HO.$$

Je n'entrerai pas dans les détails de la vérification des résultats de Schindler, puisque, à l'eau près, ils sont

les mêmes que ceux qu'il a obtenus. J'ai pourtant obtenu un autre oxichlorure, qui avait été indiqué par Schindler, mais contenant moins d'eau; je l'ai préparé en ajoutant de la potasse caustique liquide au chlorure de zinc, jusqu'à ce que la dissolution commençât à avoir une réaction alcaline. Le procédé par lequel Schindler l'a obtenu rendait presque inévitable la séparation de l'eau qu'il devait contenir; il évaporait du chlorure de zinc jusqu'à ce qu'il eût perdu une certaine quantité d'acide muriatique, puis il délayait dans l'eau la liqueur sirupeuse restante. La formule qu'il a obtenue était

$$\mathrm{ZnCl} + 9\mathrm{ZnO} + 3\mathrm{HO}.$$

Cet oxichlorure formé dans mes expériences diffère à peine de ceux qui ont déjà été décrits, quant à son apparence extérieure; en le chauffant, il cède de l'eau de la même manière. Il suffit donc de donner l'analyse de celle-ci en détail :

A. 1,790 grammes, desséchés à la lampe à alcool, ont donné 1,384 de résidu, ou 77,32 pour 100.

B. 2,131 grammes, traités de la même manière, ont donné 1,646, ou 77,24 pour 100.

C. Les 1,384 grammes de résidu, exposés à l'air, ont absorbé de l'eau et sont devenus 1,485. Donc la quantité d'eau absorbée est à la quantité originale comme 101 est à 406, ou presque comme 1 à 4.

D. 3,030 grammes d'oxichlorure sec ont été dissous dans de l'acide nitrique dilué, et précipités par du nitrate d'argent; le chlorure produit pesait 0,938 grammes, ou 30,96 pour 100, équivalant à 23,93 de l'oxichlorure hydraté, qui contient 5,921 de chlore.

On a tiré de ces résultats la formule $ZnCl + 9ZnO + 14HO$, qui donnerait :

	Théorie.		Expérience.	
Cl........	35,42	6,37	5,92	»
10Zn......	323,00	58,11	»	»
9O.........	72,00	12,95	»	»
14HO.....	126,00	22,67	22,68	22,76
	556,42	100,00		

L'oxichlorure sec absorbe 4 équivalens d'eau; il est alors à peu près dans la condition dans laquelle il a été examiné par Schindler. La quantité d'eau trouvée par l'analyse est intermédiaire entre 3 et 4 atomes ; mais je crois que la méthode dont on s'est servi était plus sujette à induire en erreur par le défaut d'absorption que par un excès. J'adopte donc la formule $ZnCl + 9ZnO + 4HO$.

On trouve donc qu'il existe au moins trois oxichlorures de zinc, dont chacun peut s'obtenir combiné avec différentes proportions d'eau.

On peut ranger ces oxichlorures de la manière suivante pour tracer la connexion et s'assurer de la relation qu'ils ont avec les chlorures neutres hydratés de la même famille :

A. 1 $ZnCl + ZnO + 2ZnO + 2HO$ } hydrates de
2 $ZnCl + ZnO + 2ZnO + 4HO$ } $ZnCl + 3ZnO$.

B. 1 $ZnCl + 6ZnO + 4HO$ } Hydrates
2 $ZnCl + 6ZnO + 6HO$ } de $ZnCl + 6ZnO$.
3 $ZnCl + 6ZnO + 10HO$ }

C. 1 $ZnCl + 9ZnO + 4HO$ } Hydrates
2 $ZnCl + 9ZnO + 14HO$ } de $ZnCl + 9ZnO$.

L'oxichlorure A et ses hydrates se conforment au type du vert de Brunswich et de l'oxichlorure de mercure. La nature de ce type sera discutée ailleurs.

L'oxichlorure B sec est évidemment le composé basique correspondant aux chlorures, avec 6 atomes d'eau de cristallisation et

$ZnCl + 6ZnO$,

correspond à

$MgCl + 6HO$
$CaCl + 6HO$,

et autres cas, parmi lesquels le chlorure d'hydrogène est le plus remarquable.

Quand on sature de l'eau, à la température de 32° F., par du gaz acide chlorhydrique, elle acquiert une pesanteur spécifique de 1,2109, et alors elle contient 42,43 pour 100 de gaz, d'après la détermination faite par Edmond Davy. Si l'eau est maintenue à 60°, l'absorption ne va pas si loin; la pesanteur spécifique n'atteint qu'environ 1,192, et ne contient que 38,38 pour 100 de chlorure d'hydrogène. Thompson a trouvé que l'acide liquide le plus concentré avait une pesanteur spécifique de 1,203, et contenait 40,66 pour 100 de gaz. Si nous calculons, d'après ces données, le nombre d'équivalens d'eau combinés avec 1 équivalent de chlorure d'hydrogène, nous trouverons :

Dans l'acide à 1,2109 $\frac{ClH}{HO} = \frac{36,42}{49,4}$ et $\frac{49,4}{9} = 5,5$.

Dans l'acide à 1,192 $\frac{Cl\,H}{H\,O} = \frac{36,42}{58,5}$ et $\frac{58,5}{9} = 6,5$.

Dans l'acide à 1,203 $\frac{Cl\,H}{H\,O} = \frac{36,42}{53,15}$ et $\frac{53,15}{9} = 5,91$.

Il peut à peine rester de doute que, dans l'acide muriatique le plus concentré, le chlorure d'hydrogène se combine avec 6 équivalens d'eau, et qu'il est analogue à

$$Ca\,Cl + 6H\,O$$

et

$$Zn\,Cl + 6\,Zn\,O.$$

Ce chlorure d'hydrogène hydraté ne peut être chauffé sans perdre du gaz, et si on le distille, le point d'ébullition s'élève graduellement jusqu'à ce qu'il soit parvenu à 230° Far. (110 centig.), où il reste stationnaire, et le liquide distille sans altération. Un acide moins concentré perd de l'eau; son point d'ébullition s'élève au même degré, et il donne à la distillation le même acide que celui qui a été obtenu dans le cas précédent. Cet acide, dont le point d'ébullition est constant, a une pesanteur spécifique de 1,094 et contient, d'après Davy, 19,19 pour cent d'acide réel. Thompson l'évalue à 20,44; en prenant la moyenne de leur résultat, on a la proportion :

$$\frac{Cl\,H}{H\,O} = \frac{19,82}{80,18} = \frac{36,42}{147,3} \text{ et } \frac{147,38}{9} = 16,35;$$

d'où il suit que cet acide est composé de H Cl + 16H O, et sa formule peut être regardée comme

$$H,Cl + 6H\,O + 10H\,O,$$

correspondant à

$$ZnCl + 6ZnO + 10HO,$$

oxichlorure hydraté qui a été décrit.

X. *Des sulfates ammoniacaux de zinc.*

Ce sel a été préparé en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une dissolution concentrée et chaude de sulfate de zinc, jusqu'à ce que le sous-sulfate formé fût redissous. La liqueur laissa déposer pendant le refroidissement une masse floconneuse en grains semi-cristallins et ressemblant à de l'amidon ; en évaporant davantage, ou en maintenant la dissolution chaude, la séparation de cette substance continue ; mais si on la laisse refroidir après l'avoir filtrée, elle donne par l'évaporation spontanée, et sans se troubler, de petits cristaux parfaitement distincts, qui restent transparens tant qu'ils sont humides, mais s'effleurissent et deviennent opaques presque immédiatement après leur dessiccation à l'air libre. Ces deux corps contiennent également de l'acide sulfurique, de l'oxide de zinc, de l'ammoniaque et de l'eau. Je les décrirai à part, en commençant par le sel cristallisé. En le chauffant, il perd de l'eau et de l'ammoniaque, et il reste du sulfate de zinc ; en ménageant la chaleur, on peut en chasser l'ammoniaque en entier, et le résidu sera du sulfate de zinc parfaitement pur ; mais en appliquant la chaleur brusquement, il se forme du sulfate d'ammoniaque, et le sulfate de zinc est mêlé d'oxide.

Puisque ce sel, d'après le mode dont il a été obtenu, doit contenir deux équivalens d'ammoniaque pour un de

sulfate de zinc, l'analyse en est très facile, et on l'a faite principalement dans le but d'examiner la quantité d'eau qu'il contient.

Ce sel ne perd pas d'ammoniaque en s'effleurissant. On a pris 3,701 grammes de cristaux transparens desséchés entre des doubles de papier brouillard; on les a exposés à une chaleur modérée; mais enfin on a porté la température au rouge. Par la première application de la chaleur, il fond en cédant de l'eau et de l'ammoniaque; il laisse un résidu parfaitement blanc de sulfate de zinc, pesant 2,023 grammes, ou 54,66 pour cent. La composition est donc :

Sulfate de zinc.....	54,66
Matière volatile....	45,34

$$\text{et} \frac{54,66}{45,34} = \frac{80,50 = \text{Zn O.S O}^3}{66,77 = 34,28 \text{ N H}^3 + 32,49}.$$

Donc l'eau est $\frac{32,49}{9} = 3,61$ équivalens; et, comme le sel est efflorescent, le véritable nombre est sans doute quatre.

Quand ces cristaux ont été pendant quelque temps exposés à l'air libre, ils perdent leur transparence, mais conservent leur forme, et ils ont le lustre laiteux des cristaux de nitrate de plomb; ces cristaux, d'un blanc de lait, fondent par l'action de la chaleur, et présentent les mêmes phénomènes par leur décomposition que les cristaux transparens, ils laissent pour résidu du sulfate de zinc, qui se redissout complètement dans l'eau.

3,030 grammes de ces cristaux, traités de la même manière, ont donné 1,818 de sulfate de zinc, ou 60 pour cent; donc :

$$\frac{60}{40} = \frac{80,5}{53,66} \text{ et } 53,66 - 34,28 = 19,38.$$

La quantité d'eau avait été réduite de moitié par l'efflorescence ; on s'est assuré qu'il n'y avait pas eu de perte d'ammoniaque. Dans la décomposition de ce sel, l'ammoniaque et l'eau s'en séparent ensemble jusqu'à la fin, et cela se remarque très aisément, puisque la matière a perdu exactement 2 . ($N H^3$. H O).

Par la première application de la chaleur, le sel, comme il a été dit, se fond après avoir perdu une certaine quantité de gaz et d'eau. Par le refroidissement, la masse fondue se solidifie en une masse d'apparence gommeuse, et on peut la faire fondre de nouveau et en chasser le restant d'ammoniaque et d'eau comme il a été dit plus haut. Pour m'assurer si la fusion s'opérait en quelque point défini, j'ai chauffé une partie du sel effleuri jusqu'à ce qu'il fût complètement fondu ; le poids de la matière résineuse s'élevait à 80,29 pour cent ; il en résulte que la quantité de matière volatile perdue était exactement la moitié du poids de celle qu'il contenait d'abord.

	Sulfate de zinc. . . .	60,00	résidu gommeux.
A.	Matière volatile	20,29	
B.	Matière volatile	19,71	
	Sel effleuri	100,00	

Ces résultats donnent les formules :

Cristaux transparens. . Zn O.S $O^3 + 2N H^3 + 4H O$
Cristaux effleuris. . . . . Zn O.S $O^3 + 2N H^3 + 2H O$
Masse gommeuse. . . . . Zn O.S $O^3 + N H^3 + H O$
Qui donne par la chaleur Zn O.S O^3.

Avant d'aller plus loin, j'examinerai la substance floconneuse qui s'est déposée dans la dissolution chaude du sulfate ammoniacal. On ne peut la redissoudre dans l'eau ; ce qui la distingue du sel cristallin transparent ; elle fond par la chaleur, et se décompose en perdant de l'eau et de l'ammoniaque, comme le fait la substance déjà décrite. On l'a analysée de la manière suivante :

5,039 grammes de cette substance floconneuse ont été chauffés jusqu'à ce que tout dégagement d'ammoniaque et d'eau eût cessé ; on a obtenu 3,821 grammes de sulfate de zinc ; ce qui correspond à 75,92 pour cent :

$$\frac{75,92}{24,08} = \frac{80,50}{25,53} \text{ et } 25,53 - 17,14 = 8,39, \text{ ou presque } 9.$$

D'où l'on tire la formule $Zn\,O \,.\, S\,O^3 + N\,H^3 + H\,O$.

Ces flocons ont donc la même composition que la masse gommeuse fondue obtenue au moyen du sel cristallisé, et cette circonstance prouve que la masse gommeuse est réellement un composé chimique défini ; ce qui n'aurait pas pu être si positivement démontré par la méthode employée pour l'obtenir.

En maintenant le sel cristallisé pendant quelque temps à la température de 80 à 100° Far., toute trace de structure cristalline disparaît, et il se trouve changé en une poudre blanche ; pendant cette décomposition, il ne s'échappe que de l'eau ; un papier de curcuma laissé sur la poudre n'a pas été affecté. En chauffant cette poudre à 212°, elle cède de l'ammoniaque et de l'eau pendant quelque temps ; mais pour en chasser toute l'eau, il faut la faire fondre ; après, l'action de la chaleur cause ensuite une perte d'ammoniaque, mais sans dégagement d'eau.

Il peut se former du sulfite d'ammoniaque avant que les dernières portions de l'ammoniaque aient été chassées, à moins qu'on ne ménage la chaleur bien soigneusement; mais en y faisant attention, il reste du sulfate de zinc presque complètement soluble dans l'eau.

Pour déterminer plus exactement ce qui arrive dans le cas que je viens de mentionner, j'ai pris 4,238 gram. de la poudre formée par l'efflorescence de cristaux à 100°. Ils ont été chauffés jusqu'à ce qu'il ne restât plus que du sulfate de zinc pur; le résidu pesait 2,800 ou 66,07 pour cent.

4,385 grammes de la même poudre ont été chauffés jusqu'à ce qu'ils eussent été fondus et que le dégagement d'eau eût cessé; on a pris grand soin d'éviter l'application d'une chaleur inutile; la masse restante pesait 3,470 ou 79,13 pour cent.

Maintenant $\frac{66{,}07}{33{,}93} = \frac{80{,}50}{41{,}34}$ et $41{,}34 = 32{,}34 + 9$, soit $2NH^3 + HO$; la proportion d'ammoniaque étant un peu moins que deux atomes.

La seconde expérience donne :

$$\left.\begin{array}{ll} Zn.SO^3 \ldots\ldots & 66{,}07 \\ \text{Ammoniaque} \ldots & 13{,}06 \end{array}\right\} = 79{,}13 \text{ de la masse fondue,}$$

et $\frac{66{,}07}{13{,}06} = \frac{80{,}50}{15{,}91}$, ou à peu près $\frac{80{,}50}{17{,}14} = \frac{ZnO\,SO^3}{NH^3}$.

La poudre effleurie était donc :

$$ZnO\,SO^3 + 2NH^3 + HO,$$

correspondant au sulfate ammoniacal cristallisé de cui-

vre, et par la chaleur il perd $NH^3 . HO$, et il se forme

$$SO^3 . ZnONH^3;$$

ce qui est parfaitement la même chose que pour la série du cuivre. Cette poudre effleurie se dissout presque sans résidu, pourvu que l'eau ne contienne pas d'acide carbonique.

L'argumentation employée pour les composés ammoniacaux de cuivre peut s'appliquer avec la même force pour ceux de zinc, je ne la répèterai pas ; mais j'arrangerai les résultats qui viennent d'être décrits en harmonie avec ces vues :

1 Le sel cristallisé.	$(NH^3 . HO) SO^3 + ZnO . (NH^3 . HO) + 2HO$
2 Les cristaux effleuris. . .	$(NH^3 . HO) SO^3 + ZnO . (NH^3 . HO)$
3 La poudre effleurie . . .	$(NH^3 . HO) SO^3 + ZnO . NH^3$
4 La substance floconneuse	$(NH^3 . ZnO) SO^3 + HO$
5 La masse fondue de 3 . .	$(NH^3 . ZnO) SO^3$

Je n'entrerai dans aucune considération sur les relations intéressantes que l'arrangement de cette série de corps doit suggérer, si ce n'est pour faire ressortir l'analogie des corps 4 et 5 avec le sulfate ordinaire d'ammoniaque, qui présente une anomalie si curieuse en cristallisant avec un atome d'eau.

$$(NH^3 HO) SO^3 + HO \text{ et } (NH^3 HO) SO^3,$$

et il y a :

$$(NH^3 . ZnO) SO^3 + HO \text{ et } (NH^3 ZnO) SO^3.$$

J'aurai occasion de revenir sur ces résultats en discutant la théorie de ces corps dans une autre section.

XI. *D'un nouveau sulfate basique de zinc.*

Quand on traite les corps (4) ou (5) par l'eau, ils sont décomposés; le corps (1) se dissout; il se forme une certaine quantité de sulfate d'ammoniaque, et la matière insoluble est si bien définie qu'on doit la regarder comme un nouveau sulfate basique de zinc. Elle est blanche, insoluble dans l'eau, et laisse quand on la chauffe une poudre blanche. On l'a analysée de la manière suivante :

2,594 grammes, desséchés par une lampe à alcool, ont donné 1,950 ou 75,18 pour cent, ayant perdu 24,28 d'eau.

Le sous-sulfate restant a été bouilli avec une dissolution de carbonate de soude, et le carbonate de zinc a été recueilli sur un filtre; l'oxide de zinc restant pesait 1,635 gram. ou 64,22 pour cent. Donc :

Acide sulfurique...	10,96
Oxide de zinc	64,22
Eau	24,82

2,544 desséchés ont donné 1,957.

D'où l'on a :

Sous-sulfate sec.....	75,88
Eau	24,12

La matière desséchée, exposée à l'air, a absorbé de l'eau, et pesait après l'absorption 2,137 grammes ou 8,40 pour cent, elle avait repris à peu près exactement un tiers de la quantité d'eau qu'elle avait perdue.

Ces résultats indiquent la formule :

$$S\,O^3 + 6Zn\,O + 10H\,O,$$

qui donnerait :

$S\,O^3$..........	40,16	10,79
$6Zn\,O$..........	241,80	65,02
$10H\,O$........	90,00	24,19
	371,96	100,00

Il y a deux sous-sulfates de zinc, dont l'un, $S\,O^3\,4Zn\,O$, a été décrit par Schindler, Kuhn et Graham. Il paraît se combiner avec différentes proportions d'eau, elle varie de deux à dix équivalens, mais le plus communément il se rencontre en combinaison avec quatre. Le second sous-sulfate a été examiné par Schindler seul; il lui a donné la formule $S\,O^3 + 8Zn\,O + 2H\,O$. Je n'ai pas eu occasion de vérifier ce résultat; mais je regarde l'exactitude de son analyse comme très probable. Le même chimiste a prouvé qu'on pouvait obtenir un composé soluble formé de $S\,O^3 + 2Zn\,O$, qui pourtant se détruit par la dessiccation. Il suit de là que la série des sulfates basiques peut s'arranger de la manière suivante :

Sulfate neutre réel	$Zn\,O \,.\, S\,O^3$
Sel contenant de l'eau saline ...	$(Zn\,O \,.\, H\,O)\,S\,O^3$
Sel soluble de Schindler......	$(Zn\,O \,.\, Zn\,O)\,S\,O^3$
Cristaux ordinaires..........	$(Zn\,O \,.\, H\,O)\,S\,O^3 + 6H\,O$
Sel hyperbasique sec.........	$(Zn\,O \,.\, Zn\,O)\,S\,O^3 + 6Zn\,O$
Sel basique ordinaire sec	$(Zn\,O \,.\, Zn\,O)\,S\,O^3 + 2Zn\,O$
Le même avec de l'eau (Schindler)	$(Zn\,O \,.\, Zn\,O)\,S\,O^3 + 2Zn\,O + 2H\,O$
Sel basique nouveau.........	$(Zn\,O \,.\, Zn\,O)\,S\,O^3 + 4Zn\,O$
Le même avec de l'eau.......	$(Zn\,O \,.\, Zn\,O)\,S\,O^3 + 4Zn\,O + 10H\,O$.

La loi de remplacement est exactement la même que celle qui a été démontrée dans la série du cuivre, et la découverte de $S\,O^3 + 6Zn\,O$ la rend plus complète.

(Voir la suite de ce Mémoire à la page 337, cahier de décembre.)

Sur l'Interversion de la Température Atmosphérique dans les Hivers rigoureux;

Par M. J. Fournet,
Professeur à l'Académie des Sciences de Lyon.

M. Arago ayant signalé aux physiciens quelques anomalies remarquables dans la loi du décroissement de la chaleur à mesure que l'on s'élève dans les régions supérieures de l'atmosphère, je crois devoir extraire d'un travail sur la géographie physique et la météorologie du bassin du Rhône quelques faits de nature à généraliser les aperçus de cet illustre astronome.

Durant l'hiver de 1829 à 1830, j'habitais la vallée de la Sioule, en Auvergne. La température y fut si rude, que, revenant un soir des Mines, j'eus le nez gelé superficiellement pour avoir regardé durant quelques instans le ciel, dont l'éclat bronzé me frappait vivement : c'était un simple effet de rayonnement vers l'espace, dont je ne fais mention que parce qu'il peut donner une idée de l'âpreté du froid qui régnait dans ce bas-fond. Des neiges abondantes nous encombrèrent peu après cette journée, et ayant à visiter les exploitations de la Haute-Tarentaise, je dus franchir les montagnes du Puy-de-Dôme entre deux murailles de neige plus élevées que la voiture dans laquelle je me trouvais. Cependant l'atmosphère ne me parut pas aussi rigoureuse à cette hauteur que dans la vallée, et il en fut de même dans la chaîne du Forez.

J'arrivai bientôt à Lyon, où l'état de la saison était tel, que le Rhône se trouvait pris vis-à-vis de Miribel, et que l'on y mettait en usage divers moyens pour couper un canal dans les glaces de la Saône. Continuant ma route, je traversai le Dauphiné; la température y était encore extrême. Mais en pénétrant dans les Alpes, j'éprouvai un nouvel adoucissement, et enfin, sur les hauteurs de Pisey, à environ 2,000 mètres au-dessus du niveau de la mer, je fus très surpris, non seulement de ne trouver que des neiges insignifiantes, mais de jouir encore d'un hiver dont la lénitude contrastait singulièrement avec la rigueur de ceux que je venais de ressentir, et ce n'était pas l'effet d'un dégel momentané, car cette température avait été constante dans cette localité alpine. D'ailleurs, mon retour à Lyon me fit retomber dans les froids qui s'y étaient maintenus jusqu'alors.

Ce premier fait m'apprit qu'une cause de chaleur régnait dans les parties supérieures de l'atmosphère, tandis que les localités basses étaient maltraitées. Cependant, réduit à la simplicité avec laquelle je l'expose, il eût eu bien peu d'importance scientifique, et devait passer inaperçu si l'hiver de 1838 n'était venu me démontrer qu'il pouvait être d'un ordre général.

Cette année, le froid fut tardif à Lyon; les registres de l'observatoire, tenus par mon collègue, M. Clerc, constatent que, durant les premiers jours de janvier jusqu'au 7, le thermomètre avait marqué de + 2° à + 8° centigrades au-dessus de zéro, et que le 8, à midi, il se trouvait encore à + 6, tandis que déjà dans la soirée le mercure était descendu à — 4°,4, et dès lors le froid s'accrut avec une étonnante rapidité.

Des souffles venant du sud avaient produit la douce température des journées précédentes ; mais vers les trois heures de l'après-midi du jour critique, on put reconnaître l'arrivée tempétueuse du vent du nord. Je montai sur le plateau de la Croix-Rousse, où les rafales violentes qui m'assaillirent, et l'irrégularité de leur allure, suivant tous les rhumbs compris entre le N.-O. et le N.-E., me firent aisément comprendre qu'il y avait une sorte de lutte engagée entre les deux vents, et ce fut le nouvel arrivant qui dès ce moment régna presque exclusivement dans nos environs. Cependant, malgré son impétuosité, il n'avait fait que glisser sous le vent méridional ; car tandis que nos régions basses étaient en proie à une saison inusitée, et que des brumes plus ou moins épaisses nous masquaient fréquemment le ciel, les sommités lyonnaises jouissaient d'un ciel pur et d'un climat modéré ; fait qui sera, je l'espère, clairement établi par les documens suivans, puisés à dessein à des sources diverses. Ainsi :

M. Courbis, professeur d'histoire naturelle au collége de Tarare, s'est assuré que les cimes d'Affoux, de Boussivre, de Violay et de Joux avaient été dégarnies de leurs neiges quinze jours avant les plaines du Forez et du Lyonnais. Cette fusion prématurée fut provoquée par le vent du sud, dont l'apparition dans ces régions élevées avait été bien plus fréquente que celle du vent septentrional. Les observations suivantes, prises dans la journée du 15 janvier, durant laquelle le froid acquit sa plus grande intensité, donnent une idée des différences produites par cette cause :

A Lyon, le thermomètre s'étant abaissé vers les sept

heures du matin à — 21°,25 centigrades, et s'étant maintenu à — 18° dans le reste du jour, Tarare n'éprouva qu'un froid de — 13°,75, diminution remarquable pour la faible différence de niveau, d'environ 200 mètres, qui existe entre les deux stations; mais le froid de Lyon se retrouve sur l'autre versant, vers les plaines de la Loire, où Roanne indique — 25°, et Feurs — 27°,5, tandis qu'à Verrières, dans les montagnes du Forez, le mercure ne s'est pas contracté, pendant toute la durée de l'hiver, au-dessous de — 15°.

M. Chiret, professeur d'histoire naturelle au séminaire de Sainte-Foy-l'Argentière, m'annonça, de son côté, qu'à Duerne, sur le point culminant des montagnes d'Izeron, le vent du sud avait régné avec constance; il faisait fondre le jour ce que le rayonnement nocturne avait congelé la nuit. Le soleil y régna avec tout son éclat, et rarement on y vit un aussi bel hiver: aussi ces hauteurs, comme celles de Tarare, ont été dépourvues de leur manteau blanc bien avant la vallée de la Brevenne. D'ailleurs, la neige y avait été moins abondante que dans les plaines; enfin, les abricotiers et les amandiers n'y ont pas gelé, comme cela est arrivé dans le bas-fond de Sainte-Foy-l'Argentière.

M. Bravais, dont le fils partage en ce moment les périls et la gloire de l'expédition scientifique vers le pôle, observa encore qu'à Annonay, le vent du N.-E. domina dans les parties basses, tandis que dans les parties supérieures de l'atmosphère les nuages étaient fréquemment poussés vers le S.-O. Les mesures qu'il a recueillies lui ont encore appris que, sur la latitude d'Annonay, le maximum du froid a été à Andancette, sur le Rhône,

— 20° ; à Annonay, — 17°, et enfin, à Sainte-Agrève, — 12° seulement. Or, les hauteurs de ces trois points au-dessus de la mer sont indiquées par les nombres respectifs 125 mètres, 900 mètres et 1,250 mètres, élémens qui suffiront pour établir la progression ascendante du calorique dans cette circonstance.

S'il était nécessaire d'ajouter mon propre témoignage, je dirais encore que, dans une excursion à Sainte-Paule, en Beaujolais, faite avant la cessation de la période froide, je pus reconnaître parfaitement la diminution des neiges à mesure que je gagnais en élévation, et qu'en outre les cultivateurs s'accordèrent unanimement pour attribuer à la douceur de climat dont ils avaient joui l'état prospère de leurs vignes montagnardes, tandis que toutes celles des plaines, qui n'ont pas été garanties par une épaisse couverture de neiges ou par d'autres circonstances d'exposition locale, ont été fortement affectées.

Nous retrouvons encore les mêmes circonstances entre Genève et le grand Saint-Bernard ; car le thermomètre de la ville descendit deux fois à — 25°, et à deux autres reprises à — 21°,5 ; tandis que sur l'Alpe, il ne s'est abaissé dans les journées correspondantes qu'à — 19°,4 et — 18°,8 centigrades. D'un autre côté, le froid n'y a jamais été indiqué par une contraction de la colonne mercurielle plus grande que — 21°,8 ; ajoutons que ces nombres, qui peuvent paraître excessifs, sont habituels à cette station glacée, où la température moyenne de l'année est d'environ — 1°,26 seulement ; car une série d'hivers successifs a donné, année par année, les minima suivans :

1826	—25°,25
1827	—30°,00
1828	—21°,87
1829	—24°,37
1830	—25°,75
1831	—23°,87
1832	—18°,00
1833	—18°,75
1834	—17°,75
1835	—23°,12

et en moyenne — 22°,67 centigrades. D'où il suit qu'à cette élévation l'hiver de 1838 a été plutôt modéré qu'extraordinaire.

Enfin, si, en nous maintenant entre des limites de temps que nous préciserons plus tard, nous prenons les températures moyennes de midi à Lyon et à Genève, nous trouverons pour la première ville un froid de — 7°,28, et pour Genève seulement — 6°,08.

Une circonstance singulière donne un nouveau degré d'authenticité à cette interversion de la température atmosphérique : en effet, le 16 janvier, le lendemain du plus grand froid que nous ayons éprouvé à Lyon, le thermomètre indiquant encore — 11° à midi, il tomba vers les six heures du soir une véritable pluie dont l'eau se congelait instantanément en verglas sur le pavé, sur les murs et sur les parapluies des promeneurs. Cette pluie éleva la température de la ville à un tel point, qu'à dix heures du soir elle n'était plus qu'à — 5° ; le même phénomène se répéta le 27 janvier, après le fort abaissement de — 11°,6 du 26 ; et, je le demande, quelles raisons

pourrait-on opposer à des faits qui démontrent d'une manière aussi claire l'existence d'une température supérieure à zéro dans la région des nuages, pendant que la surface de nos fleuves se solidifiait dans les régions basses ? On dirait même que, de temps à autre, la couche chaude supérieure s'affaissait dans le bain froid inférieur; car en prenant les moyennes des diverses périodes de redoublement et de relâchement qui eurent lieu à Lyon, on trouve pour la

Période du	8 au 10	janvier,	une moyenne de	— 3°,7
»	11	»	»	—13°,8
»	12	»	»	— 8°,0
»	13 au 16	»	»	—13°,0
»	17 au 18	»	»	— 7°,0
»	19 au 21	»	»	—15°,5
»	22 au 25	»	»	— 1°,7
»	26	»	»	—10°,1
»	27 au 31	»	»	+ 1°,3

résultats qui suffisent pour établir que la température moyenne de cet hiver n'a été pour notre ville que la conséquence d'une oscillation continue entre deux causes, l'une de chaleur, l'autre de refroidissement.

---

(1) Lamarck, dans ses Annuaires météorologiques, a déjà fait observer que le refroidissement du mois de floréal an x, qui a fait geler beaucoup de vignes et a fait tant de tort à la végétation, a employé 48 heures à traverser la France du nord au sud. En effet, à Bruxelles et à Paris, c'est dans la nuit du 24 au 25 floréal qu'il s'est fait ressentir, tandis qu'à Besançon et à Montpellier, on ne l'a éprouvé que dans la nuit du 26 au 27; il le suppose retardé dans sa marche par la chaleur du jour.

Ces premiers aperçus m'ont déterminé à pousser plus loin ces recherches, en examinant d'abord de quelle manière le froid est venu envahir successivement la longue dépression qui s'étend des bouches du Rhin à celles du Rhône, et si je m'abstiens de discuter son extension dans le sens perpendiculaire de l'est à l'ouest, c'est que, d'une part, les données me manquent du côté de l'Atlantique, et que, de l'autre, il suffit de rappeler que sur le versant oriental des Alpes la température glaciale a été remplacée par des fontes de glaces et de neiges, et par des pluies tellement abondantes, que le débordement du Danube occasionna les plus terribles désastres dans la Hongrie. Les rigueurs de l'hiver étant donc, pour ainsi dire, demeurées circonscrites dans une zone occidentale au grand massif européen, nous n'avons pas à nous occuper de ce qui s'est passé au-delà.

Les élémens numériques dont je vais faire usage m'ont été fournis par M. Müncke, de Heidelberg, par les observatoires de Lyon, Genève et du grand Saint-Bernard, et le reste sera puisé dans une intéressante notice de M. Toulouzan, lue à l'académie de Marseille.

Les époques successives à partir desquelles la moyenne thermométrique s'est maintenue au-dessous du point de congélation dans la direction indiquée, sont, à

Hambourg,	la journée du	6	janvier.
Heidelberg,	»	7	»
Genève et Lyon,	»	8	»

c'est-à-dire que le courant d'air glacé venait du nord, en parcourant un espace d'environ 200 lieues en deux jours, ou à peu près 4 lieues à l'heure; et a dû se pro-

pager dans le même sens jusqu'à Arles ; car la neige qui tomba à Lyon dans la soirée du 9 se manifesta seulement le 10 à Valence. Le Rhône ne charria, d'ailleurs, des glaçons dans cette ville que le 13 ; le 14, il fut pris à Avignon, et seulement le 15 à Arles ; enfin, cette journée du 15, qui a été celle du plus grand froid général dans le bassin du Rhône, donne l'échelle thermométrique suivante, savoir :

Genève..........	—25°,20 C.
Lyon............	—21°,25
Valence..........	—12°,50
Orange	—11°,20
Avignon.........	—10°,00
Arles............	— 8°,75
Marseille.........	— 6°,25

D'où il suit qu'à mesure qu'on se rapproche de ce dernier point, la prédominance du nord cède à celle du sud ; et, en effet, ni les îles de la Méditerranée, ni le littoral de l'Italie, ni les côtes de l'Espagne n'ont éprouvé de grands froids, et en Corse, les amandiers se couvraient de fleurs pendant que nos noyers gelaient.

Si, d'un autre côté, nous cherchons le terme des grands froids de janvier, nous n'atteignons plus à la même précision, probablement parce qu'il faudrait avoir égard à la hauteur des lieux au-dessus du niveau de la mer, hauteur dont nous avons déjà démontré toute l'importance ; en second lieu, la question se complique de la température propre aux diverses latitudes ; enfin, la lenteur du retour de la chaleur, formant un contraste des plus saillans avec la précipitation de l'invasion du

froid, contribue encore à dénaturer les résultats. Cependant, si nous considérons 1° qu'à Hambourg la moyenne diurne a été de — 2°,5 le 27 janvier, et qu'à dater de ce moment on a des maxima journaliers qui ne s'abaissent plus au-dessous de — 5° centigrades ;

2° Qu'à Heidelberg on a atteint — 2°,8 dans la journée du 27 janvier, et 0°,0 dans celle du 28;

3° Qu'à Genève le thermomètre est monté à — 1°,9 le 27 janvier, et qu'ensuite nous trouvons fréquemment des degrés positifs ;

4° Qu'à Lyon encore, à la même date, on a eu — 0°,6, puis de nombreux résultats positifs, comme à Genève ;

5° Si l'on voit, en outre, que dans l'intervalle du 26 au 27 janvier, le baromètre s'est fortement abaissé, pour remonter dans la soirée du 27, à

			Différence.
Heidelberg........	de 725m,62	à 738m,33	2m,93
Genève............	de 709m,76	à 713m,03	3m,27
Lyon..............	de 726m,60	à 732m,21	5m,61
Grand Saint-Bernard.	de 546m,56	à 549m,29	2m,73

et qu'ensuite, malgré les oscillations de détail, il n'est plus retombé à des points aussi bas, de même qu'il n'y était pas arrivé auparavant ; si l'on considère, dis-je, tous ces phénomènes, on ne peut s'empêcher de reconnaître qu'il y a eu sur cet espace une simultanéité de modification indiquant, à dater de ce jour, un changement prononcé dans l'état anormal de l'atmosphère.

Si donc, sans avoir égard aux irrégularités de détail, on se contente de tenir compte de la durée des froids dans diverses localités, on aura des longueurs d'autant

plus grandes qu'elles se rapportent à des stations plus septentrionales, puisqu'ils ont persisté à

Hambourg, du 6 au 27 janvier,	c'est-à-dire	22	jours.
Heidelberg, du 7 au 27	»	»	21	»
Genève et Lyon, du 8 au 27		»	20	»

tandis que les chiffres suivans tendent à démontrer une assez grande uniformité dans les minima correspondans :

Hambourg	—21°,25
Heidelberg	—21°,50
Genève	—25°,30
Lyon	—21°,25
Grand Saint-Bernard...	—21°,80

Il résulte des faits exposés jusqu'à présent que la superposition de deux vents, l'un méridional, l'autre septentrional, a joué un grand rôle dans la cause de l'hiver de 1838, et il paraît en avoir été de même dans d'autres circonstances analogues; car, d'après de Saussure, les froids de 1785, qui se firent sentir si vivement à Genève, furent accompagnés de brises du sud et du sud-ouest, et le père Cotte rappelle aussi des observations analogues faites dans les années 1709, 1783 et 1789.

Cette première donnée me détermina à tenter une suite de calculs de moyennes relatives à toutes les combinaisons journalières des trois vents observés aux stations de Lyon, de Genève et du grand Saint-Bernard; mais, toutes réflexions faites, je crois devoir m'abstenir d'en exposer les résultats, dans la crainte d'induire en erreur. Il était évident, par exemple, qu'ils pouvaient être établis sur des bases fausses, parce qu'une foule de

causes locales et accidentelles peuvent faire varier les températures et autres élémens numériques dans des points aussi espacés en longitude que le sont les lieux en question, et l'on ne pourra réellement compter sur une certaine exactitude que quand nos instrumens se prêteront à l'emploi ingénieux des ballons captifs que M. Arago a récemment proposé d'introduire dans la météorologie. D'un autre côté, comme Deluc l'a déjà démontré dans ses recherches sur les modifications de l'atmosphère, les masses d'air en mouvement peuvent, dans certaines circonstances, participer facilement, et pendant un certain temps du moins, aux températures antérieurement acquises par les diverses stations qu'ils viennent envahir; en sorte qu'il faudrait une nombreuse série d'observations pour se dégager de cette cause d'erreur. Cependant, comme pierres d'attente pour un édifice plus régulier et mieux ordonné, et avec toutes les restrictions que je viens d'énoncer, je résumerai de la manière suivante le résultat de quelques unes de mes combinaisons :

1° La température a été douce à Lyon quand le sud a prédominé dans toute la hauteur de l'atmosphère;

2° Le froid a été d'une intensité moyenne dans les journées où le nord a régné seul, ou bien quand le sud était simplement superposé au nord, ou bien enfin quand le calme régnait à Genève entre deux lames en mouvement, dans un sens ou dans l'autre.

3° Le climat a été réellement excessif à Lyon comme à Genève lorsqu'une couche sud régnait au niveau de Genève entre deux couches nord, l'une en bas à Lyon, l'autre en haut au grand Saint-Bernard.

C'est sous cette dernière influence qu'à l'heure de midi, dans la journée du 11 janvier, la colonne mercurielle s'est contractée depuis la veille de —5° à —11°, et que l'on a ressenti les froids de —18° et de —14°,8 des 15 et 21 janvier. Si même l'on veut ranger les vents d'ouest dans la classe des vents méridionaux, dont ils ne diffèrent pas essentiellement, on pourrait encore ajouter à ces élémens la journée du 20 janvier, dans laquelle le mercure s'est maintenu à —15°,6.

Cette nouvelle complication sera sans doute prise en considération par les météorologistes quand ils auront assez de données pour chercher la théorie de ces grands froids; provisoirement, on peut entrevoir qu'elle ne doit pas différer essentiellement de celle qui nous donnera l'explication de la formation de la grêle au milieu des chaleurs de l'été; car, ainsi que j'espère le démontrer dans un mémoire auquel je travaille depuis plusieurs années, le concours de deux vents, l'un septentrional, l'autre méridional, paraît jouer un grand rôle dans ce phénomène du refroidissement subit de l'atmosphère. Cette idée semble même avoir déjà été pressentie par le père Cotte, lorsqu'il croit devoir faire remonter les rigueurs de l'hiver de 1788 à 1789 à la grêle désastreuse qui survint le 13 juillet 1788; seulement, dans l'un des cas, l'effet serait purement momentané, tandis que dans l'autre la superposition des lames d'air, douées de propriétés physiques différentes, se soutient pendant un temps plus ou moins long en vertu de causes qui sont encore à trouver.

Pour compléter notre étude autant qu'il est possible dans l'état actuel des choses, voyons encore quels ont été

les résultats fournis par les autres instrumens météorologiques.

Ceux-ci donnent moyennement, pour l'heure de midi, et dans les journées des 11, 15 et 21 janvier :

	Baromètre.	Hygromètre.	Éthrioscope.
Grand Saint-Bernard.	559m,47	83°	»
Genève.............	729m,21	92°	2°,09
Lyon...............	746m,83	78°	»

et pour le reste de la période :

	Baromètre.	Hygromètre.	Éthrioscope.
Grand Saint-Bernard.	554m,95	82°	»
Genève.............	722m,49	85°	1°,05
Lyon...............	740m,61	74°	»

Ces chiffres indiquent déjà que les plus grands froids ont été accompagnés des plus grandes pressions barométriques, du maximum d'humidité et de la plus grande diathermansie de l'atmosphère; mais si l'on craignait que notre manière de combiner les élémens numériques uniquement d'après les jours durant lesquels trois couches d'air existaient simultanément dans l'atmosphère, savoir, le nord en bas et en haut, et le sud entre deux; si l'on craignait, dis-je, que ce choix ne fût trop systématique, on pourrait encore décomposer simplement la saison en ses diverses périodes, et l'on trouverait ainsi pour la station de Genève, qui seule donne les résultats de l'éthrioscope :

	Moyenne des minima.	Moyenne barométriq.	Moyenne hygromét.	Diathermansie moyenne.
Période du 8 au 10 janvier	— 6°,0	727^m,03	79°,56	1,39
» du 11 au 12 »	— 25°,1	752^m,88	89°,12	2,35
» du 13 au 14 »	— 8°,2	725^m,02	85°,62	1,47
» du 15 au 16 »	— 19°,8	723^m,37	93°,50	0,49
» du 17 au 18 »	— 7°,9	722^m,25	83°,25	0,35
» du 19 au 22 »	— 17°,2	727^m,49	91°,06	0,76
» du 23 au 28 »	— 7°,2	715^m,22	92°,70	0,76
» du 29 »	— 11°,0	725^m,00	96°,50	1,40

ou bien, résumant les observations pour les froids et ce qu'on pourrait appeler les chaleurs :

Froids.	— 18°,3	727^m,35	91°,77	1,79
Chaleurs.	— 7°,5	720^m,54	86°,58	0,94

nombres qui confirment trop évidemment la loi déjà énoncée pour qu'il soit nécessaire de nous appesantir davantage sur sa réalité.

En examinant plus en détail la marche des instrumens durant cet hiver, on voit que l'éthrioscope est celui qui a décelé avec la plus grande promptitude l'arrivée des grands froids, et, sous ce rapport, son emploi mérite d'être plus généralisé qu'il ne l'est actuellement. Par exemple, à Genève, à trois heures de l'après-midi, la veille du

11 janvier, il accusait déjà		3°,03
15 »	»	4°,78
21 »	»	3°,47

et ces nombres n'ont guère été dépassés, ou à peine atteints pendant la durée de ces mêmes froids. Il est évident que c'est à la plus parfaite dissolution des vapeurs atmosphériques, occasionnée par la prédominance de la

couche d'air chaud, qu'il faut attribuer l'indication hâtive de cet instrument; mais cette même transparence de l'air, ainsi que le calme qui règne assez habituellement durant la nuit qui assiste à l'extension du vent méridional, favorisent de leur côté le rayonnement, et occasionnent ainsi la recrudescence des froids. Cette explication est même la seule que l'on puisse donner de la croyance populaire à Lyon, suivant laquelle les gelées les plus intenses précéderaient presque immédiatement les dégels, ou du moins de fortes élévations de température. Il m'a paru curieux de vérifier l'exactitude de cette observation; et, en effet, je trouve que le fort abaissement de —21°,25 du 15 janvier a été suivi de l'élévation à —5° du 16 janvier; de même, le 21 janvier, matin, le thermomètre a marqué —19°,2, le soir il n'indiquait plus que —1°,2, et le lendemain il s'élevait à + 2°,6; enfin, le 26 janvier, matin, l'instrument dénotait —11°,6, et le lendemain soir il était monté à —0°,6, et chaque fois le soleil a percé les brumes, ou bien le ciel était étoilé, ou bien encore le vent du sud se faisait sentir jusque dans la ville.

L'hygromètre, au contraire, paraît être plus affecté des suites du froid, et il manifeste encore l'existence d'une sorte d'humidité quand la température s'est déjà élevée.

Ainsi le 12, il a indiqué à Genève.....	98°
16, à 3 heures de l'après-midi.	96°
22........................	97°

tandis que la veille des froids il était aux mêmes instans à 66°, à 76° et à 67° seulement.

Enfin, le baromètre s'est élevé graduellement à l'approche du froid, et s'est maintenu au plus haut pendant sa durée, pour s'abaisser ensuite; en sorte que ses oscillations ont paru suivre assez régulièrement la marche du thermomètre. S'ensuivrait-il que le fait de la superposition des vents aurait une certaine influence sur l'élévation de la colonne mercurielle? Dans tous les cas, je me bornerai à ajouter ici que, dès 1789, Van Swinden a signalé comme étant une des singularités les plus remarquables de cet hiver, la grande hauteur du baromètre durant les 4, 5 et 6 janvier, nonobstant l'intensité du froid; car on a remarqué, dit-il, qu'en général on n'a pas de gelée excessive et continue, le baromètre étant très haut.

Notice sur l'Huile Volatile de Moutarde;

Par MM. Robiquet et Bussy.

La chimie organique nous offre aujourd'hui une foule de produits remarquables qui méritent au plus haut point de fixer l'attention; mais il en est peu dans le nombre qui présentent plus d'intérêt que l'huile essentielle de moutarde. Tout en effet est remarquable dans ce singulier produit. La plupart des essences sont contenues dans des organes particuliers, et nous sommes avertis de leur présence par l'arome plus ou moins agréable qu'elles répandent dans l'air. Ici rien de sem-

blable : la semence qui nous fournit cette essence si vive, si pénétrante, n'exerce aucune action sur l'odorat. Il y a plus, c'est qu'elle ne préexiste même pas, et que nous sommes maîtres aujourd'hui d'en prévenir ou d'en déterminer la production ; et tandis que les autres essences n'admettent qu'un petit nombre d'élémens dans leur composition, qu'il en est même qui n'en renferment que deux, celle-ci en compte au moins quatre, et de ce nombre se trouvent l'azote et le soufre. C'est le seul exemple que nous ayons de la présence de ce dernier dans une huile essentielle. On conçoit que si les produits organiques ordinaires ont pu si souvent dérouter toutes les prévisions ou se soustraire aux théories diverses qu'elles faisaient naître ; on conçoit, disons-nous, que celle-ci plus complexe encore verra long-temps échouer tous nos efforts, du moins sous le point de vue d'ensemble et de généralités, et ce ne sera qu'en multipliant beaucoup les observations qu'on pourra espérer se frayer une route dans ce nouveau labyrinthe. Il ne faut donc point s'étonner de voir cette substance étudiée successivement par plusieurs chimistes. On peut même être certain qu'il y aura de bonnes et utiles observations à faire pour tous, et qu'un pareil sujet ne se trouvera pas de sitôt épuisé ; mais, comme ce que l'un aperçoit l'autre peut le voir aussi, il est bon que chacun se hâte de publier le résultat de ses observations afin de s'en conserver le bénéfice. Tel est l'objet de cette note.

Il y a près de deux ans que nous nous étions proposé, M. Bussy et moi, d'étudier cette question ; mais, après y avoir consacré tout une vacance sans grand succès, les occupations obligées de chacun de nous nous mirent dans

la nécessité de renoncer à cette entreprise. Cependant, ne voulant ni l'un ni l'autre profiter particulièrement de ce que nous avons fait en commun, nous avons cru convenable, dans l'occurrence actuelle, de consigner ici le peu que nous avons appris. Nous dirons d'abord que l'huile essentielle de moutarde obtenue par les moyens ordinaires, étant soumise pendant plusieurs heures consécutives à une température de 100° dans un appareil distillatoire, laisse volatiliser, probablement à la faveur d'un peu d'humidité, une petite quantité d'un produit très fluide, incolore, d'une odeur faible et comme éthérée, ne se mélangeant point à l'eau, mais lui communiquant la saveur sucrée commune à plusieurs éthers. Le résidu de cette opération, c'est-à-dire la presque totalité de l'essence, donne, en le distillant avec de l'eau, des produits dont la densité va toujours croissant; les premiers sont plus légers et les derniers plus pesans que l'eau.

Si l'on rectifie l'essence de moutarde à feu nu, et de manière à pouvoir constater la température, on voit que l'ébullition commence vers 110°, puis qu'elle monte graduellement jusqu'à 155°, point où elle demeure stationnaire pendant tout le reste de la distillation. Si, mettant à part ce dernier produit, on rectifie de nouveau la première portion recueillie, on remarque cette fois que le liquide entre en pleine ébullition à 90°; et si l'on change de récipient lorsque le thermomètre a atteint environ 130°, on a séparé ainsi trois produits, dont les densités sont les suivantes, savoir :

1°	de 90°	à 130°	densité	0,986
2°	de 130°	à 155°	»	1,009
3°		à 155°	»	1,015

Ce qu'il y a d'assez étonnant, c'est que la plus légère de ces essences est aussi la plus colorée : sa teinte est citrine. La dernière est presque incolore.

Cette variation de densité annonce, selon toute apparence, une différence de composition, et de là viennent sans doute les anomalies qu'on remarque dans les analyses qui ont été publiées pour cette essence. Nous chercherons à nous en assurer.

L'huile essentielle de moutarde, long-temps agitée en vaisseau clos, avec une solution concentrée de potasse caustique, s'y dissout en presque totalité, et la solution ne conserve que peu d'odeur, mais elle se colore en brun plus ou moins foncé. Si, après quelques jours de contact, on sature cette liqueur alcaline par de l'acide tartrique, il s'y forme un dépôt de petits cristaux blancs radiés, qui ne sont point de la crême de tartre, mais dont la vraie nature nous est encore inconnue. Quelques gouttes d'huile viennent nager à la surface du liquide saturé. On obtient ensuite par sa distillation un produit très coloré en jaune, fortement alcalin, précipitant en brun noirâtre avec les distillations de plomb, tandis que le résidu de la distillation donne en même circonstance un précipité blanc. Il paraît donc que le soufre abandonne la liqueur saturée pour passer avec le produit distillé et nécessairement dans un tout autre état de combinaison. Nous ne hasarderons aucune conjecture à cet égard, nous proposant d'en faire une étude spéciale.

Dans le petit nombre d'observations qu'il nous a été possible de faire sur cette curieuse essence, il n'en est aucune qui nous ait paru plus importante que celle que nous allons citer; elle fixera, nous le pensons, l'attention des chimistes. On se rappelle ce fort singulier produit obtenu par MM. Dumas et Pelouze, en faisant réagir de l'ammoniaque, ou gazeuse ou liquide, sur l'huile volatile de moutarde. Cette réaction ne réalisa pas les prévisions qui l'avaient fait essayer, mais elle donna lieu à des résultats bien remarquables, dont le moins étonnant peut-être est de voir l'odeur si vive et si irritante de chacun de ces deux corps s'annuler totalement par leur réunion. Il suffit, pour les combiner, de les renfermer dans un même vase : la réaction s'opère d'elle-même, et sans qu'il soit nécessaire de multiplier les points de contact par l'agitation; puis, par simple exposition à l'air libre, l'excès d'ammoniaque se dissipe, et l'on obtient de longs et beaux cristaux blancs, prismatiques, inodores, aussi neutres au moins que si l'ammoniaque eût été saturée par un acide puissant. L'union est même telle, qu'elle offre plus de résistance que les sels ammoniacaux ordinaires, car ce serait inutilement qu'on tenterait d'en chasser l'ammoniaque par une base plus énergique et par aucun moyen; selon MM. Dumas et Pelouze, on n'en peut retirer l'huile essentielle de moutarde. En telle sorte que si ces cristaux eussent été trouvés avant qu'on sût comment ils avaient été produits, il est bien à présumer que l'origine en fût restée fort longtemps inconnue. Ce qu'il y a de certain, c'est que les auteurs de cette jolie découverte, ne voyant pas trop dans quelle catégorie on pouvait ranger ce singulier com-

posé, ont proposé de le considérer comme une espèce d'amide. Quoi qu'il en puisse être, nous dirons, et c'est là le principal fait qu'il nous importe de faire connaître ici, que ces cristaux, qui semblaient ne devoir être attaqués par aucun agent chimique, se décomposent avec la plus grande facilité par le contact du bioxide de mercure. La réaction de ces deux corps, lorsqu'ils sont secs et bien porphyrisés, et qu'on les mélange dans le rapport de 5 d'oxide contre 1 de cristaux, est instantanée; nous dirons même, preque volcanique : il y a chaleur, liquéfaction et vapeurs produites; la couleur devient d'un noir intense; ce phénomène résulte, selon toute apparence, de la combinaison du soufre avec le mercure. Ce mélange devient immédiatement alcalin sans qu'il y ait, qu'on le remarque bien, d'ammoniaque de développée. Non seulement il n'y en a point de perceptible à l'odorat, mais le réactif le plus sensible, l'acide chlorhydrique faible, n'en décèle pas la plus légère trace, même au moment de la plus forte réaction. Il y a plus, c'est que cette réaction étant terminée, si on lessive le mélange soit avec de l'éther, soit avec de l'eau pure, on obtient une solution qui, filtrée et évaporée dans le vide, laisse un résidu visqueux et comme huileux, très alcalin, lequel, traité à froid par la potasse ou la soude caustique, ne dégage point d'ammoniaque, et qui, au contraire, ajouté à un sel ammoniacal, en chasse un peu d'alcali. La solution aqueuse de ce produit précipite abondamment par le tannin, se combine aux acides, s'en sature et fournit avec quelques uns des produits cristallisables. Ainsi, sans entrer dans de plus longs détails, on voit, dès à présent, que ce nouveau corps, qui résulte

de la réaction du bioxide de mercure sur les cristaux de MM. Dumas et Pelouze, offre les principaux caractères des alcaloïdes organiques, et que cet alcaloïde se trouve là formé, pour ainsi dire, de toute pièce ; qu'il tire son origine de l'ammoniaque, mais qu'il n'en contient plus. Remarquons, en terminant, que ce nouveau fait vient bien à l'appui de l'opinion émise dès long-temps par l'un de nous, savoir, qu'il était à présumer que l'alcalinité des bases organiques dérivait de l'ammoniaque.

Sur l'Absorption des Rayons calorifiques par l'Atmosphère terrestre.

Extrait d'une lettre de M. Melloni à M. Arago.

... Les seules pages de mon mémoire qui exciteront peut-être quelque intérêt, sont celles où se trouve rapportée, pour la première fois, la conséquence que j'ai déduite d'une longue série d'observations sur la chaleur solaire. En répétant plusieurs fois, au moyen du même prisme de sel gemme, l'analyse de ces rayons, j'ai pu constater que le *maximum* de température n'est pas toujours à la même place dans l'espace obscur qui se prolonge au-delà de la limite rouge du spectre, mais tantôt plus, tantôt moins éloigné des couleurs, et cela en des circonstances parfaitement semblables quant à la force du rayonnement, à la sérénité du ciel, et à la transmission de l'air. J'en conclus que les rayons calorifiques dé-

nués de lumière nous arrivent en quantité plus ou moins grande selon l'état de certaines constitutions atmosphériques qui n'exercent aucune influence sur la transmission des rayons lumineux. Or, il me semble qu'il y a une très grande analogie entre ce phénomène et celui observé par M. Daguerre, relativement à l'action directe des radiations chimiques correspondant à des hauteurs égales du soleil au-dessus de l'horizon. Dans ce dernier cas, ce serait la partie obscure de cette radiation, située au-delà de la limite violette, qui éprouverait sur son chemin une absorption plus ou moins grande, en vertu d'une certaine modification qui n'altérerait point la transparence de l'atmosphère. Il est vrai que, dans cette hypothèse, il faudrait admettre que la perméabilité de l'air pour les rayons chimiques obscurs peut différer dans certains cas de la perméabilité pour des rayons lumineux. Mais n'avons-nous pas aujourd'hui un très grand nombre de faits qui prouvent qu'il en est réellement ainsi à l'égard des effets optiques, calorifiques, phosphogéniques et chimiques produits par le même rayonnement?

Jours.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	5 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	747,50	+ 7,2		746,80	+11,4		746,67	+11,2		747,50	+ 9,5		+11,9	+ 4,0	Quelques nuages.	S.
2	746,41	+ 7,8		746,63	+ 9,5		746,67	+10,5		746,93	+ 9,9		+10,5	+ 6,4	Couvert.	S. E.
3	745,35	+ 8,1		745,42	+12,6		744,54	+14,2		745,77	+15,8		+14,2	+ 6,5	Brouillard épais.	S.
4	748,92	+11,5		750,05	+15,4		750,71	+15,6		750,04	+11,0		+14,3	+11,0	Nuageux.	O. S. O.
5	750,34	+10,4		750,88	+12,2		750,86	+12,0		751,60	+10,5		+15,0	+ 7,0	Couvert.	S. O.
6	751,53	+10,0		750,58	+13,4		750,69	+12,2		749,95	+10,0		+13,7	+ 9,0	Quelques nuages.	S. S. O.
7	749,40	+11,5		749,49	+12,8		749,95	+12,6		752,49	+ 9,0		+14,3	+ 9,3	Couvert.	S. S. O.
8	751,74	+ 6,8		751,54	+10,1		750,32	+11,4		748,99	+ 9,4		+11,6	+ 4,7	Voilé.	S. E.
9	746,60	+ 8,5		746,18	+15,1		745,51	+14,0		745,80	+10,4		+14,9	+ 6,5	Légers nuages.	S. E.
10	741,96	+11,1		740,66	+11,5		738,94	+12,7		737,52	+12,4		+12,7	+ 8,2	Pluvieux.	E. S. E.
11	741,06	+10,6		740,50	+12,0		740,02	+12,7		740,33	+ 9,8		+12,9	+ 9,2	Couvert.	S.
12	741,71	+ 7,6		741,78	+10,2		741,92	+11,3		743,72	+ 8,4		+11,3	+ 5,0	Brouillard.	E. N. E.
13	747,77	+ 7,7		749,22	+ 9,4		750,31	+12,0		755,57	+ 9,8		+12,0	+ 6,3	Couvert.	N. O.
14	758,34	+ 8,9		758,98	+ 9,3		759,11	+10,2		760,12	+ 9,2		+10,2	+ 8,0	Couvert.	S.
15	758,19	+ 9,0		757,91	+11,6		756,70	+11,9		756,54	+10,9		+12,0	+ 8,0	Couvert.	S. S. E.
16	755,75	+13,2		755,84	+14,9		756,02	+14,2		758,07	+10,8		+14,8	+10,0	Couvert.	O.
17	760,20	+ 7,6		760,12	+13,0		759,89	+12,6		760,25	+ 9,8		+12,8	+ 5,7	Couvert.	S.
18	759,81	+ 8,2		758,76	+11,9		757,67	+12,8		758,47	+12,1		+12,9	+ 7,4	Légers nuages.	S.
19	759,28	+ 9,6		758,93	+10,6		757,95	+11,5		756,01	+ 7,2		+11,9	+ 7,8	Couvert.	O.
20	750,03	+ 8,2		757,24	+ 8,6		757,66	+ 9,5		758,84	+ 6,2		+ 9,6	+ 4,2	Couvert.	N. N. O.
21	748,95	+ 3,4		745,53	+ 4,6		745,34	+ 5,4		744,36	+ 5,5		+ 5,8	+ 1,2	Couvert.	S. S. E.
22	750,45	+ 3,6		751,66	+ 4,3		752,16	+ 6,4		754,73	+ 3,7		+ 6,4	+ 3,0	Couvert.	N. E.
23	758,31	+ 1,4		759,09	+ 2,5		759,74	+ 1,7		762,53	+ 1,9		+ 2,5	0,0	Couvert.	N. N. E.
24	764,52	+ 0,2		763,62	+ 5,6		761,45	+ 3,9		758,29	+ 5,5		+ 5,5	— 1,2	Couvert.	O. S. O.
25	754,27	+10,4		755,46	+11,0		752,12	+10,6		749,54	+ 9,8		+11,5	+ 4,1	Couvert.	O. S. O.
26	745,52	+ 9,5		745,92	+ 8,0		744,04	+ 6,4		745,97	+ 5,5		+ 9,0	+ 8,0	Pluie.	O. S. O.
27	744,59	+ 3,1		744,65	+ 5,8		744,69	+ 4,9		746,49	+ 2,4		+ 4,9	+ 2,5	Couvert.	S.
28	748,07	+ 1,4		747,90	+ 5,5		746,98	+ 5,5		744,74	+ 5,9		+ 6,8	0,0	Voilé.	E. S. E.
29	738,09	+ 9,9		738,96	+ 8,5		739,85	+ 8,6		745,62	+ 7,4		+10,9	+ 4,8	Couvert.	S.
30	749,96	+ 4,2		749,85	+ 5,6		749,50	+ 5,9		749,65	+ 3,6		+ 6,7	+ 3,0	Couvert.	S.
1	747,97	+ 9,5		747,82	+12,0		747,45	+12,4		747,46	+10,5		+13,1	+ 7,2	Moyenne du 1er au 10.	Pluie en centimètres
2	755,21	+ 9,1		755,95	+11,1		755,72	+11,9		754,59	+ 9,4		+12,0	+ 7,2	Moyenne du 11 au 20.	Cour 6,214
3	750,05	+ 4,7		749,36	+ 5,9		749,39	+ 6,0		749,96	+ 5,1		+ 7,0	+ 2,5	Moyenne du 21 au 31.	Terrasse . . 5,472
	750,41	+ 7,7		750,57	+ 9,7		750,18	+10,1		750,67	+ 8,4		+10,7	+ 5,6	Moyennes du mois	+ 8,2

Suite des Recherches sur la Nature et la Constitution des composés d'Ammoniaque ;

PAR M. ROBERT KANE.

(Traduit par M. MELSENS.)

TROISIÈME PARTIE.

Sur la théorie des combinaisons ammoniacales.

Chaque fois qu'il apparaît dans la science un groupe considérable de faits nouveaux, nous devons examiner soigneusement de quelle manière ils tendent à modifier nos idées sur la nature et la structure intime des corps auxquels ils se rapportent, et sur les forces à l'action desquelles ces corps sont soumis ; en mettant nos vues en harmonie avec les idées ainsi obtenues, nous rapprochons davantage de la vérité l'objet de tout travail scientifique.

Un corps comme l'ammoniaque, qui possède des propriétés si intéressantes, placé pour ainsi dire aux confins de la chimie minérale et organique, et formant le chaînon qui lie ces deux branches de la science, doit occuper une place éminente dans la théorie générale de la chimie ; aussi les données qui conduisent à changer nos vues à son égard doivent-elles être examinées avec toute l'attention que réclame l'importance du sujet. J'en présenterai donc quelques unes sur sa nature et les lois de ses combinaisons, qui diffèrent, par plusieurs particularités importantes, de celles reçues jusqu'à présent, et

qui m'ont été suggérées par les recherches sur les différentes classes de composés ammoniacaux contenus dans ce mémoire et dans ceux qui l'ont précédé. Ces vues se rattachent d'une manière très remarquable avec celles sur lesquelles les opinions des chimistes ont été si longtemps divisées. On verra, en effet, que les principes de la théorie que je propose embrassent ce qu'il y a de vital dans les hypothèses précédentes.

J'ai cherché, en développant ces vues, à forcer les élémens contradictoires de théories rivales à se coaliser par une généralisation d'un ordre plus élevé, et si elles ne sont pas l'expression de l'exacte vérité, au moins ont-elles le mérite d'embrasser tous les faits connus.

Avant de commencer l'explication de mes propres vues, je décrirai brièvement les principes essentiels des théories préalables de l'ammoniaque.

A. La vue la plus ancienne :

1. L'ammoniaque $N\,H^3$ est une base indépendante, saturant les acides et formant des sels.

Si, comme Dulong l'a proposé, tous les acides sont regardés comme des composés hydrogénés, $S\,O^3 + H\,O = S\,O^4 + H$, semblables à Cl H, l'ancienne vue explique ce qu'il y a de plus essentiel dans toutes les théories de l'ammoniaque, la présence de l'eau dans les sels formés par les oxacides. Le sulfate d'ammoniaque devient $S\,O^4 . H + N\,H^3$, comme $Cl\,H + N\,H^3$.

B. La théorie de Berzélius (1) :

---

(1) Comme M. Kane est une autorité en pareille matière, il est de notre devoir de rectifier ce passage. Cette théorie, qu'on attribue généralement en effet à M. Berzélius, appartient incontestablement

1. L'amalgame ammoniacal contient un corps N H^4 qui est métallique, se combine avec l'oxigène, et qui est alors capable de remplacer la potasse.

2. Quand N H^3 se combine avec H Cl, le corps N H^3 prend H et forme N H^4, qui se combine avec le chlore.

3. L'eau dans les sels ammoniacaux à oxacides convertit N H^3 en N H^4 + O.

C. La théorie des amides, par Dumas et Berzélius :

1. On a pris un corps hypothétique N H^2, qui remplacerait le chlore et l'oxigène dans certaines combinaisons organiques.

2. Le potassium et le sodium chauffés dans l'ammoniaque mettraient en liberté autant d'hydrogène qu'ils le font par l'eau, et formeraient un amidide de potassium ou de sodium.

Berzélius et Dumas ne nomment nulle part l'ammo-

à M. Ampère : ce qui fait naître quelque confusion dans les esprits, c'est sans doute le mot ammonium, qui a d'abord été employé par M. Berzélius. Quant à la pensée, voici comment s'exprimait M. Ampère en 1816, tandis que trois ans après M. Berzélius employait encore sa théorie du *nitricum* :

« La combinaison d'un volume d'azote et de quatre volumes d'hydrogène, qui est unie au mercure dans l'amalgame de Seebeck et au chlore dans l'hydrochlorate d'ammoniaque, se comporterait comme les substances simples métalliques dans tous les composés qu'elle forme.

« Un volume de gaz ammoniacal, combiné avec un demi-volume de vapeur d'eau, serait considéré comme une sorte d'oxide ;

« Avec un demi-volume de gaz hydrosulfurique, comme un sulfure, susceptible de s'unir, de même que le sulfure de potassium, avec un autre demi-volume de gaz hydrosulfurique ; enfin, avec un volume de gaz hydrochlorique ou hydriodique, comme un chlorure ou un iodure de ce métal composé, etc. » (*Annales de chimie et de physique*, t. II, p. 16.)

niaque amidide d'hydrogène, ni ils n'écrivent jamais $NH^2 + H$ au lieu de NH^3; mais Dumas peut avoir eu cette idée, quand il a dit qu'il était peut-être possible que, puisque l'hydrogène formait des hydracides avec quelques corps, il pourrait bien former des hydrobases avec d'autres. Il peut avoir pensé que l'hydrogène en s'unissant à NH^2 faisait de l'ammoniaque une hydrobase; mais il est plus probable qu'il faisait allusion à la combinaison directe de tout l'hydrogène avec l'azote; son adhésion aux idées ordinaires, mais incorrectes, sur la nature des corps hydrogénés en général l'a empêché complètement de voir la véritable position de l'ammoniaque et de ses composés.

L'insuffisance de ces vues peut être démontrée brièvement.

A. La vue la plus ancienne :

1. Elle ne s'applique qu'aux sels ammoniacaux ordinaires, sans toutefois chercher à expliquer la nature des autres classes nombreuses des composés ammoniacaux.

2. Elle pose simplement que NH^3 agit comme base, mais n'explique pas quelle est la relation avec les bases ordinaires, qui sont des oxides métalliques, ni les points par lesquels les sels ammoniacaux diffèrent des sels métalliques qui ont le même acide.

B. La théorie de l'ammonium :

1. Elle n'assigne ni fonction ni place propre à l'ammoniaque elle-même, dont on aurait pu sans préjudice ne faire aucune mention. Cette manière de voir n'explique aucune des combinaisons de l'ammoniaque avec les corps qui ne contiennent pas d'hydrogène.

2. Il est purement hypothétique que N H^3 + H Cl se change en N H^4 + Cl, et cela est fort peu probable, puisque l'ammoniaque n'a aucune affinité apparente pour l'hydrogène, tandis que celle du chlore est très forte. Donc la nécessité de prouver le changement de position du quatrième atome d'hydrogène ne s'explique pas par la théorie de l'ammonium, et on ne l'a pas fait jusqu'à présent.

C. La théorie des amides.

Nos connaissances sur les combinaisons de l'amidogène ont été acquises depuis que les théories dont on vient de parler ont été proposées, et par conséquent le principe le plus important dans une théorie complète, c'est-à-dire la connexion des composés qui renferment de l'ammonium ou de l'amidogène avec ceux qui contiennent de l'ammoniaque elle-même, n'y est pas compris. Donc toutes les théories antérieures sont insuffisantes, parce que les faits nouveaux acquis par l'étude des amidides métalliques ne peuvent ni s'expliquer par elles, ni se renfermer dans les principes sur lesquels elles reposent.

Je décrirai, dans une série de propositions, les principes de la théorie que je soutiens, et prenant successivement chacune de ces propositions, je récapitulerai les preuves qui dérivent des résultats de l'expérience, et au moyen desquelles je regarde sa validité comme établie.

Ire Proposition. Les corps nommés hydracides ne sont pas des acides réels ; l'hydrogène, dans toutes ses combinaisons, est analogue à certains métaux de la classe élec-

tro-positive ; et dans des circonstances semblables ses composés réagissent comme les leurs.

II. L'ammoniaque N H^3 est un amidide d'hydrogène N H^2 + H, et ressemble à quelques égards à l'oxide et à d'autres, au chlorure du même élément positif.

III. L'amidogène N H^2 peut se combiner avec les métaux ; les amidides métalliques ont une tendance singulière à se combiner avec les chlorures ou oxides du même métal ou d'un métal de la même famille, et à former ainsi des corps qui ressemblent aux oxichlorures, aux sulfochlorures et aux oxisulfures.

IV. N H^3 = N H^2 + H amidide d'hydrogène peut remplir les mêmes fonctions que l'eau, oxide d'hydrogène, soit comme une eau basique, soit comme eau de cristallisation ; il peut également remplacer l'eau, à laquelle Graham a donné le nom d'eau saline, dans certains sels.

V. L'oxide d'ammonium est un oxamidide d'hydrogène N H^2 . H + H O, et le sel ammoniac un chloro-amidide d'hydrogène N H^2 . H . + H Cl.

VI. Les sels ammoniacaux ordinaires s'unissent aux sels de la classe du cuivre et du zinc, qui contiennent deux équivalens d'oxide.

VII. Si on pouvait enlever le chlore au sel ammoniac, le corps N H^4 devrait être regardé comme un sous-amidide d'hydrogène N H^2 + 2H ; de même que si on enlevait le chlore au précipité blanc, il resterait le sous-amidide de mercure N H^2 + 2Hg, formé par l'action de l'ammoniaque liquide sur le calomel.

PROPOSITION I. — *De la véritable nature générale des composés hydrogénés.*

J'ai montré, dans un mémoire publié en 1831 dans le *Dublin journal of medical and chimical science*, que les propriétés générales des composés d'hydrogène, devait nous induire à assigner à ces corps une position tout-à-fait différente de celle que les noms d'acides hydrogénés donnés à la plupart d'entre eux semblaient leur garantir; ainsi, qu'il n'est pas philosophique de supposer que l'hydrogène, qui manifeste des énergies électro-positives éminemment supérieures à celles de l'or, du platine ou du soufre, soit le corps le moins capable de diminuer le pouvoir négatif du chlore. J'ai indiqué qu'il était nécessaire d'admettre que, dans la plupart des cas, le rôle que joue l'hydrogène dans les combinaisons est celui de constituant positif, quoique pourtant, dans quelques uns, par exemple, quand l'eau est combinée avec la potasse ou la chaux, le corps hydrogéné puisse remplir la fonction négative. Ces vues sont la conséquence d'une comparaison philosophique des propriétés des oxides, chlorures, sulfures, etc., d'hydrogène.

Je m'en rapporte à mon mémoire pour les détails des vues que j'ai annoncées alors. Avant ce temps, Mitscherlich avait déjà insinué que l'eau remplissait le rôle de base dans les acides hydrogénés; mais cela ne conduisait pas au principe général qui faisait le sujet de mon mémoire, à cause de la manière indifférente dont l'eau se comporte en général dans les actions chimiques. Quoique aucun auteur n'ait depuis ce temps

reproduit largement cette théorie des combinaisons de l'hydrogène, le progrès des recherches lui a pourtant graduellement donné le soutien le plus efficace, par la découverte de classes de corps identifiant de la manière la plus rigoureuse les relations chimiques de l'hydrogène et de certains métaux parmi les plus positifs. Les belles recherches de Graham sur l'eau de constitution des sels, principalement celles qui établissent la conversion de l'état neutre à l'état basique, en remplaçant l'hydrogène par un métal de la famille de la magnésie, ont montré qu'on ne pouvait tracer une ligne de démarcation entre l'hydrogène et les métaux avec lesquels il constitue un groupe si naturel.

En passant aux autres composés d'hydrogène, on trouvera dans la série des recherches sur la famille du zinc et du cuivre une foule d'exemples dans lesquels le chlorure d'hydrogène est représenté d'une manière très intime par les chlorures de zinc et de cuivre. L'examen des différens oxichlorures de zinc à l'état sec et hydraté, nous démontre, d'une manière peu sujette à objection, qu'ils sont parfaitement analogues aux combinaisons du chlorure d'hydrogène avec l'eau dans les deux conditions où il forme des combinaisons définies.

De même que le chlorure d'hydrogène, le chlorure de zinc est caustique, et rougit le tournesol quand il est concentré, en sorte que le caractère acide particulier indiqué par cet agent se trouve dans des corps auxquels on ne pourrait guère donner le nom d'*acides* dans les circonstances du langage ordinaire.

Les rapports du chlorure de zinc avec le gaz ammoniac sont aussi très remarquables; ils indiquent le même

mode d'action entre les composés d'hydrogène et ceux de zinc : la volatilité du chlorure ammoniacal de zinc, la nature permanente du chlorure ammoniacal de cuivre, indiquent une intimité d'union entre le chlorure métallique et le gaz ammoniac, qui attribue une connexion intime de ces corps avec le sel ammoniac.

Comme cette proposition recevra un nouvel appui de l'évidence de plusieurs des propositions suivantes, je ne donnerai plus ici d'autres preuves en sa faveur. Chaque fait, examiné dans le cours de ces recherches, a contribué à fortifier ma confiance dans la vérité du principe général, que les recherches scientifiques récentes d'autres chimistes ont aussi concouru uniformément à confirmer.

Prop. II. — *L'ammoniaque* NH^3 *est un amidide d'hydrogène et devrait s'écrire* $NH^2 + H$.

Les résultats de MM. Gay-Lussac, Thenard et Davy, concernant l'action du potassium sur le gaz ammoniac, étant mieux interprétés, ont donné aux vues intéressantes de Dumas, à propos de la découverte de l'oxamide, une stabilité et une importance qui doivent être considérées comme l'origine de toutes les recherches subséquentes dans ce vaste champ. En tenant compte des différentes sources d'erreur dans la détermination quantitative de l'hydrogène (erreur qui provient de la facilité avec laquelle les corps résultant de l'action se décomposent), nous trouvons dans les expériences de ces exacts chimistes une preuve complète que le potassium chasse de l'ammoniaque une quantité d'hydrogène égale à celle qu'il met en liberté par son contact

avec l'eau ; et nous concluons que l'élément uni au métal est de l'amidogène. L'idée que l'ammoniaque était une base par elle-même, différant essentiellement par sa constitution des oxides de l'hydrogène ou des métaux, a empêché le chimiste illustre, auquel la découverte de l'oxamide est due, de tracer la constitution rationnelle de l'ammoniaque dans l'action que celle-ci exerce sur le potassium ; et quoiqu'il ait reconnu complètement l'identité de fonction du métal, d'une part, et de l'oxide de carbone, de l'autre, il est pourtant évident, par le contenu de ses observations dans toutes les occasions, qu'il a cru que l'enlèvement de l'équivalent d'hydrogène détruisait la constitution de l'ammoniaque, et que l'amidogène n'avait aucune relation naturelle avec le gaz ammoniac employé.

Les exemples remarquables découverts et examinés par Henri Rose, dans lesquels les combinaisons de l'ammoniaque avec les différentes classes de sels paraissaient correspondre si intimement avec les mêmes sels contenant de l'eau de cristallisation, auraient pu conduire à admettre la symétrie de NH^3 et OH, et donner la forme $NH^2 + H$ au premier ; cependant, avant la découverte de la composition du précipité blanc, et des corps semblables que j'ai examinés et qui ont fait le fondement de toutes ces recherches, les exemples de la décomposition de l'ammoniaque en hydrogène et amidogène, indépendans de toute action destructive, n'étaient ni assez positifs ni assez irréprochables pour conduire les chimistes à exprimer l'opinion qu'elle était réellement un amidide d'hydrogène, se rangeant avec l'oxide et le chlorure du même élément. Cette manière de voir résulte pourtant

presque inévitablement de ces expériences, quoique je ne l'aie admise moi-même qu'après m'être assuré, en étudiant la nature des autres combinaisons de mercure et d'ammoniaque, de l'identité complète du mode d'action de l'oxigène et de l'amidogène, si frappante dans les deux classes de sous-sels, formés, d'une part, par l'eau, et d'autre, par l'ammoniaque, et qu'elle ne permettait plus à mon esprit de se servir d'une autre hypothèse.

L'objection sur l'admission d'un corps hypothétique, amidogène, perd considérablement de sa valeur quand on l'examine avec un peu plus de soin. Pour arriver à une idée sur la nature actuelle de l'ammoniaque, et la position qu'elle doit occuper dans le plan général des réactions chimiques, nous devons nous assurer de la manière dont elle se comporte dans les combinaisons, et étudier attentivement les analogies que celles-ci nous offrent avec celles d'autres corps d'une constitution moins compliquée et dont l'histoire est mieux comprise. Nos conclusions doivent être tirées de ces données. Les décompositions d'un caractère accidentel, dépendant, dans la plupart des cas, de la manière dont les affinités du corps décomposant peuvent s'exercer, doivent être regardées comme n'ayant qu'une importance secondaire. Il faut les subordonner à l'histoire générale des corps, en les adoptant toutefois dans des limites propres à nous guider utilement dans notre travail. Il convient que les les efforts des chimistes soient dirigés dans le but d'isoler l'amidogène ; et nous devons espérer que le même succès qui a couronné les belles recherches de M. Gay-Lussac, sur l'acide prussique, récompensera leurs efforts ; mais, en supposant même que ce radical nous échappe pour

quelque temps, comme la plupart de ceux des séries les plus importantes de la chimie organique, il est pourtant utile d'admettre son existence, si par ce fait nous pouvons obtenir une explication plus satisfaisante des phénomènes, et lier entre elles des classes de faits préalablement obscurs et épars.

Proposition III. — *L'amidogène peut se combiner avec les métaux, et les amidides métalliques ont une tendance singulière à se combiner avec les chlorures et oxides des mêmes métaux.*

La formation des amidides de potassium et de sodium donne une preuve suffisante de la première partie de cette proposition, et on a trouvé, dans les recherches sur les combinaisons ammoniacales de mercure, des exemples de la vérité du dernier principe. Ainsi le précipité blanc doit être regardé comme un chlorure de mercure uni à l'amidide du même métal, et la substance noire formée par l'action de l'eau sur le calomel, comme un sous-chlorure uni au sous-amidure. Des exemples plus complexes sont fournis par la poudre jaune

$$Hg\,Cl + 2Hg\,O + Hg\,.\,N\,H^2,$$

et par les corps

$$Hg\,So^4 + 2Hg\,O + Hg\,N\,H^2$$
$$Hg\,No^6 + 2Hg\,O + Hg\,N\,H^2.$$

Il existe quelques exemples spécialement remarquables dans la famille du cuivre; on y aura recours en particulier dans un chapitre distinct.

PROPOSITION IV. — *L'amidide d'hydrogène peut remplir les mêmes fonctions que l'oxide d'hydrogène, soit comme eau basique, soit comme eau de cristallisation, ou eau nommée saline par Graham.*

La ressemblance de propriétés et de structure qui existe dans les diverses classes de corps formés par des élémens strictement isomorphes, est d'une exactitude qui n'a pas de parallèle parmi les exemples que l'histoire des composés ammoniacaux nous a fournis; mais parmi les combinaisons décrites dans les sections précédentes, on a observé des analogies et des relations si intimes, qu'elles rendent très probable la vérité de la proposition en question.

Un grand nombre de corps, tels que les oxisels, les chlorures, les iodures, etc., exposés à l'action du gaz ammoniac, en absorbent une quantité très considérable, et on observe que différentes portions de cette ammoniaque sont retenues avec divers degrés de force; la majeure partie en est chassée à la température de l'eau bouillante, tandis que la partie qui reste adhère à la substance avec beaucoup plus de force, et il est parfois impossible de l'en séparer sans détruire complètement la constitution du corps. Ce fait trouve son parallèle dans le degré relatif de l'affinité avec laquelle l'eau est retenue par des sels et des acides ordinaires. Ainsi la force qui retient l'eau basique dans l'acide oxalique et l'acide tartrique ordinaire, et l'affinité plus grande du dernier atome d'eau dans les sulfates de la classe de la magnésie, trouvent leur analogue dans les combinaisons des com-

posés ammoniacaux; et une des circonstances les plus embarrassantes dans ces recherches provient de ce que la relation de l'ammoniaque et de l'eau est si intime, que, quand les composés ammoniacaux sont solubles dans l'eau, ils ne peuvent être mis en contact avec elle sans qu'il n'en résulte un échange de position plus ou moins considérable, et le corps cristallise dans un état où il contient en même temps de l'eau et de l'ammoniaque. Ainsi, tandis qu'en faisant passer du gaz ammoniac sec sur du chlorure de cuivre on peut obtenir le corps Cu Cl + 3N H^3, le résultat du traitement d'une dissolution de chlorure de cuivre par l'ammoniaque est Cu Cl + 2N H^3 + HO, dans lequel le troisième équivalent d'ammoniaque a évidemment été remplacé par un équivalent d'eau; et quoique le cuivre, comme je l'ai démontré, soit séparé du chlore, pourtant ces deux corps donnent par la chaleur Cu Cl N H^3; le premier, en perdant 2N H^3; le second, H O N . H^3. Ainsi, dans toutes les classes de composés ammoniacaux solubles de zinc et de cuivre, l'eau remplace le constituant métallique et en partie l'ammoniaque elle-même dans le premier exemple, et ce n'est qu'après qu'une partie de l'eau avec de l'ammoniaque a été chassée par la chaleur, que nous arrivons à la combinaison réelle du composé métallique avec l'amidide d'hydrogène.

Les nitrates basiques de mercure, étant insolubles, donnent un des exemples les plus frappans du remplacement d'eau basique par l'ammoniaque. On a prouvé que les nitrates basiques avaient avec les sels neutres une relation analogue à celle que Graham avait indiquée pour les nitrates de la classe de la magnésie; et j'ai démontré,

dans la même section, que les sous-nitrates ammoniacaux étaient constitués de manière à ce que l'acide nitrique et l'oxide de mercure restant toujours les mêmes, l'eau des sous-sels ordinaires était remplacée par de l'ammoniaque, Ad représentant $N H^2$, amidogène.

Le sous-nitrate jaune de bioxide est

$$H O . N O^5 + 3Hg O.$$

Le sous-nitrate ammoniacal de bioxide est

$$H Ad . N O^5 + 3Hg O.$$

Le sous-nitrate de protoxide est

$$H O . N O^5 + 2\underline{Hg} O.$$

Le sous-nitrate ammoniacal de protoxide est

$$H Ad . N O^5 + 2\underline{Hg} O.$$

Ces exemples établissent, dans ce cas, une ressemblance complète entre l'oxide et l'amidide d'hydrogène.

On trouvera dans la seconde partie de ce mémoire un exemple remarquable du remplacement de l'eau par l'ammoniaque. On y a décrit un nouvel oxichlorure de cuivre, $Cu Cl + 2Cu O$, qui s'unit avec l'eau et forme une poudre brune,

$$Cu Cl + 2Cu O + H O,$$

évidemment analogue au vert de Brunswick sec,

$$Cu Cl + 2Cu O + Cu O;$$

mais qui s'unit aussi à l'ammoniaque pour former une poudre brune,

$$Cu Cl + 2Cu O + H Ad,$$

forme par laquelle le remplacement de H O par Cu O et de ces deux corps par H Ad est évidemment démontré.

On jette un jour subit sur la nature d'une vaste classe de combinaisons, dans laquelle les fonctions de l'ammoniaque avaient présenté une très grande difficulté, quand on est bien pénétré du principe que l'ammoniaque doit être regardé comme un amidide d'hydrogène. On voit de suite que les combinaisons de l'ammoniaque avec les chlorures d'étain, d'antimoine, de phosphore, etc., ressemblent à celles que les mêmes corps forment avec l'eau; ainsi, Sn Cl^2 + H Ad est un corps blanc solide, et Sn Cl^2 + H O est également blanc et solide. Les composés de chlorures et oxisels de la classe de la magnésie présentent un parallélisme plus étroit encore; j'y aurai recours après.

Les combinaisons des acides oxigénés avec l'ammoniaque sèche ont souvent donné lieu à discussion. La plus remarquable de ces combinaisons, celle qui a été étudiée avec le plus d'exactitude, est celle que donne l'acide sulfurique. Dans ces observations, je la regarderai comme le type de la classe entière.

Il y a deux opinions sur la nature de ce corps : 1° celle qui, considérant vaguement l'ammoniaque comme une base *per se*, croit l'existence de deux classes de sels ammoniacaux possible, l'une composée de gaz ammoniaque simplement, l'autre d'oxide d'ammonium, et place ces corps et d'autres semblables dans le premier groupe; 2° celle qui admet que l'acide sulfurique et l'ammoniaque se décomposent mutuellement pour former de l'eau, qui resterait unie à l'amidide qui doit se produire.

De cette manière il y a $SO^3 + NH^3$, ou bien $SO^2.NH^2 + HO$.

Quoique cette dernière manière de voir soit appuyée par la haute sanction de Dumas, je suis obligé d'être d'une opinion contraire. On n'a pas de raison pour supposer que de l'eau soit contenue dans le composé sous cette forme éliminée, et on ne devrait avoir recours à une hypothèse de cette nature que dans le cas où on ne trouverait d'autre méthode permise pour expliquer son origine et ses propriétés.

Avant de discuter le premier point de vue, je dois faire quelques observations sur l'hypothèse qui consiste à regarder l'ammoniaque comme une base indépendante. Cette idée puise son origine dans les premiers temps de la chimie organique, quand les chimistes, rangeant ensemble les alcalis fixes et volatils, se contentaient de l'observation qu'il y avait des sels d'ammoniaque comme il y avait des sels de potasse ou de soude, sans admettre exactement de différence de type dans leur constitution; pourtant, le progrès de l'analyse indiqua la présence de l'eau dans tous les sels ammoniacaux à oxacides, et la notion du pouvoir basique propre de l'ammoniaque tomba dans l'oubli. En effet, si on examine ce que des auteurs systématiques ont dit sur les combinaisons des acides secs avec l'ammoniaque sèche, on trouvera qu'ils ne s'étaient formé aucune idée définie ou distincte sur leur nature; qu'elles sont groupées ensemble pour les séparer des sels ammoniacaux réels, qui contiennent l'oxide d'ammonium; qu'ils n'ont hasardé aucune opinion sur leur nature intime, pas même Berzélius. En effet, pour comprendre leur nature, nous devons revoir nos

opinions relativement aux mots *acide* et *base*. Dorénavant nous ne pouvons plus considérer l'oxigène comme étant le seul élément négatif des corps basiques, puisque le soufre est identique avec lui, et on a étendu l'analogie avec assez de justice au chlore, au brôme et à l'iode; on ne peut plus douter que l'amidogène, qui a des relations si intimes avec l'oxigène dans une multitude d'exemples, ne puisse former l'élément négatif dans des combinaisons de ce genre, et puisque l'eau, oxide d'hydrogène, agit comme base, l'ammoniaque, amidide d'hydrogène, peut faire la même chose. On sentira tout de suite la différence entre l'idée vague et ancienne qui regarde l'ammoniaque comme un alcali et le principe défini du pouvoir basique de l'amidide d'hydrogène. En effet, l'alcali, le corps qui ressemble aux autres alcalis, la potasse et la soude, et qui les remplace dans les combinaisons, n'est pas l'ammoniaque, mais c'est de l'ammoniaque et de l'eau; ce n'est pas de l'amidide d'hydrogène, mais de l'oxide d'ammonium. Tandis que l'amidide d'hydrogène, ammoniaque anhydre, est analogue à l'oxide d'hydrogène et le remplace, comme il remplace aussi les oxides de la classe de la magnésie. C'est cette distinction dans le point de vue qui nous permettra de l'appliquer d'une manière utile.

En prenant l'exemple donné plus haut, il y a :

$$H.O + SO^3, \text{ égal à } H.Ad + SO^3,$$

et on voit de suite que la propriété de ce dernier corps de ne pas précipiter l'eau de baryte ou le chlorure de barium résulte de l'hétérogénéité des deux élémens négatifs dans les deux cas, parce qu'en écrivant les deux vues

d'après les idées de Dulong, vers lesquelles les opinions des chimistes inclinent généralement maintenant, il y a :

$$H + SO^4 \text{ et } H + Ad\,SO^3;$$

la formation de Ba. SO^4, qui résulte naturellement dans le premier cas, devient compliquée et difficile dans le second. En effet, le corps Ad SO^3 est tout-à-fait distinct de toute chose appartenant à l'acide sulfurique, et ne peut y donner naissance que par une destruction complète des affinités puissantes par lesquelles il a été produit.

On trouvera que cette manière de considérer l'action basique de l'ammoniaque et sa relation avec les acides, conduira à des considérations du plus grand intérêt pour la chimie organique; mais il serait mal à propos de les introduire ici, leur détail seul pourrait être utile.

Proposition V. — *L'oxide d'ammonium NH^4O est de l'oxamidide d'hydrogène, et le sel ammoniac est du chloramidide d'hydrogène.*

L'unique raison qu'on ait donnée à l'appui de la théorie de l'ammonium, est la symétrie admirable avec laquelle elle embrasse les sels de potasse et d'ammoniaque; et puisque la ressemblance et le pouvoir de se remplacer dans $OH.NH^3$ et OK constitue un des faits les plus authentiques de la doctrine de l'isomorphisme, il était raisonnable de supposer que les parties correspondantes, HNH^3 et K appartenaient au même type. De plus, la propriété de l'amalgame ammoniacal, qui conserve si parfaitement son aspect métallique, quoique sa densité diminue extraordinairement, a prêté à l'existence d'un

métal (ammonium) un soutien puissant; et rien, en effet, dans la théorie que je propose, ne nie le principal trait de cette manière de voir, dont l'adoption a donné tant de simplicité à l'histoire des sels ammoniacaux. D'après mes idées, aussi bien que d'après celles de Berzélius, le corps $Cl\,N\,H^4$ remplace $Cl\,K$, et $O\,N\,H^4$ remplace $O\,K$; de même que $N\,H^4$, s'il était isolé, pourrait remplacer K. Mais dans la théorie que je propose maintenant, on fait un pas de plus, et ce pas nous conduit à une vue plus rapprochée et plus distincte sur la constitution intime de ces corps.

Pour juger du mode dans lequel les élémens s'unissent quand nous mettons en contact deux composés qui se combinent, nous devons examiner les affinités par lesquelles la constitution primitive peut être affectée, et en même temps celles qui tendent à maintenir les deux constituans dans leur condition primitive, et ne permettant que leur combinaison pure et simple. En considérant la réaction du chlorure et de l'amidide d'hydrogène secs, il nous est impossible d'admettre que ce dernier ait une tendance à s'emparer de l'hydrogène qui est combiné au premier; au contraire, nous voyons que l'affinité du chlore pour l'hydrogène est si prépondérante, que par son intermédiaire on peut ramener l'ammoniaque à l'état d'azote. Il est donc tout-à-fait contraire aux principes de l'affinité chimique de supposer que, dans la combinaison du chlorure avec l'amidide d'hydrogène, tout l'hydrogène puisse exister dans un groupe de la formule, tandis que le chlore composerait le second à lui seul; car nous ne pouvons douter que le chlore décomposerait l'amidogène ou l'ammonium isolés, en leur enlevant de l'hydro-

gène. Cette première supposition ne deviendrait justifiable que dans le cas où elle serait rendue nécessaire par des faits qui la corroboreraient fortement; et on verra qu'il n'existe pas de faits suffisans pour cela.

En regardant l'ammoniaque comme de l'amidide d'hydrogène, son union avec le chlorure d'hydrogène ne devient qu'un cas particulier, très important sans doute, de la tendance générale des chlorures, des oxides et des amidides du même radical, ou de radicaux semblables, à former des oxichlorures, des chloramidides et des oxamidides doubles. En effet, en considérant avec attention la formation du précipité blanc par le sublimé corrosif et l'ammoniaque, on s'aperçoit que la décomposition et les combinaisons sont symétriques de part et d'autre; il y a :

$$2\,HgCl + 2\,HAd = (HgCl + HgAd) + (HCl + HAd).$$

Les deux composés qui en résultent sont strictement des corps du même type, dont l'un contient du mercure, et l'autre de l'hydrogène.

J'ai cherché bien souvent, mais inutilement, à produire du sel ammoniac combiné avec de l'eau de cristallisation, dans le but de produire un composé parallèle à

$$HgCl + 2\,HgO + HgAd;$$

cependant les relations intimes de l'hydrogène et du cuivre, de l'oxigène et de l'amidogène, nous sont offertes par les corps

$$CuCl + 2\,CuO + HO$$

$$Cu\,Cl + 2\,Cu\,O + Cu\,O$$
$$Cu\,Cl + 2\,Cu\,O + H\,Ad,$$

le mercure nous offre de la même manière le corps

$$Hg\,Cl + 2\,Hg\,O + Hg\,O,$$

et le chlorure ammoniacal soluble de cuivre, représenté par

$$Cu\,Cl + 2\,H\,Ad + H\,O$$

ou par

$$(H\,Cl + H\,Ad) + (Cu\,O\,.\,H\,Ad),$$

présente des analogies qui comblent la place du sel ammoniac hydraté.

La série du cuivre et du zinc donne de nombreux analogues au sel ammoniac. Ainsi les corps définis et bien caractérisés

$$1\ Cu\,Cl + H\,Ad$$
$$2\ Zn\,Cl + H\,Ad$$
$$3\ Ni\,Cl + H\,Ad$$

correspondent à

$$H\,.\,Cl + H\,Ad;$$

tandis que pour le composé ordinaire

$$Cu\,Cl + (H\,.\,Cl + H\,Ad) + 2H\,O.$$

nous avons le corps

$$Zn\,Cl + (Zn\,Cl + H\,Ad);$$

et

$$Zn\,Cl + (Zn\,Cl + H\,Ad) + (H\,O\,.\,H\,Ad),$$

ou

$$ZnCl + (HCl + HAd) + (ZnO . HAd).$$

Les analogies sont si remarquables, que tout commentaire détaillé devient inutile.

Puisque l'oxide d'ammonium ne possède une constitution définie que dans les sels à oxacides avec lesquels il peut se combiner, il en résulte que la simplicité et la clarté de ma manière de voir deviennent encore plus remarquables. Nous avons vu que l'amidide d'hydrogène ou les amidures métalliques prennent dans leurs combinaisons avec les oxides des formules très compliquées, même dans les cas les plus simples : ainsi l'oxamidide de mercure se représente par

$$HgAd + 2HgO + 3HO;$$

l'oxamidide de cuivre par

$$2CuAd + CuO + 6HO;$$

l'oxamidide d'or

$$2AuAd^2 + AuO^3 + 6HO.$$

Aussi, en examinant la constitution de l'ammoniaque liquide, devons-nous nous attendre à trouver un aussi grand nombre de molécules dans son groupe équivalent, et les propriétés de tous les oxamidides décrits ci dessus, plus celui d'argent, nous expliquent la facilité avec laquelle les oxamidides d'hydrogène doivent se détruire et nous empêcher d'en donner la composition définie, comme on l'a fait pour les hydrates du chlorure. Cependant, d'après les exemples cités, la formule de l'ammo-

niaque liquide la plus concentrée paraît devoir s'exprimer au moins par $NH^3 + 4HO$; et cela nous explique encore le peu de succès qu'on a obtenu quand on a voulu isoler l'oxide d'ammonium. Ce fait a toujours été et sera toujours une objection à la théorie de l'ammonium.

La transition de la constitution du sel ammoniac à la théorie correspondante des sels à oxacides, est très simple, et n'exige pas de bien longs commentaires. Il résulte qu'en donnant la formule $SO^4 + H$ à l'acide sulfurique, les combinaisons hydrogénées de cette forme pourront tout aussi bien s'unir avec l'amidide d'hydrogène qu'avec les oxides correspondans, et le sulfate ordinaire d'ammoniaque devient $H.SO^4 + H\,Ad$, le nitrate $H.NO^6 + H\,Ad$. Sous la forme ordinaire, le sulfate d'ammoniaque prend 2 équivalens d'eau, et devient $H.SO^4 + H\,Ad.\,HO$, avec lequel on trouve beaucoup de corps analogues. Ainsi, dans la classe de la magnésie, nous trouvons que le sulfate de cuivre, en s'unissant à l'ammoniaque, produit le corps $Cu\,SO^4 + H\,Ad$; pour le nickel, on a $Ni\,SO^4 + H\,Ad$, et pour les combinaisons du zinc il n'y a pas seulement $Zn\,SO^4 + H\,Ad$, mais encore $Zn\,SO^4 + H\,Ad\,HO$, dont la constitution ressemble au sulfate ordinaire d'ammoniaque. Il est à regretter que la décomposition de ces corps par l'eau empêche de résoudre d'une manière satisfaisante la question de leur isomorphisme; mais il est probable que des recherches futures pourront donner le moyen d'en examiner quelques exemples (1).

(1) Dans le Jahresbericht de 1837 (17e année), page 139, Berzélius commente les résultats intéressans de Henry Rose sur les combinai-

Proposition VI. — *Les sels ammoniacaux ordinaires s'unissent aux sels de la classe du zinc et du cuivre, qui contiennent 2 équivalens d'oxide.*

Le sujet de cette proposition est un des plus importans parmi ceux que j'ai été conduit à adopter dans le cours de ces recherches, et les preuves en sa faveur de-

sons de l'acide sulfurique sec et les chlorures des métaux alcalins, etc., et parle de la combinaison de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque. Comme l'ouvrage est peu répandu en Irlande, je traduis le passage, puisque l'opinion de cet éminent chimiste philosophe doit considérablement affecter le jugement des chimistes en ce qui regarde les vues que j'ai proposées.

« Ces faits sont d'un grand intérêt théorique. Ils paraissent, s'ils ne sont pas expressément satisfaisans pour la solution d'un grand nombre de questions, au moins donner des indications pour y arriver. Celle, par exemple, de savoir si le sel ammoniacal est formé d'acide muriatique et d'ammoniaque, ou bien du corps métallique, ammonium, et de chlore. La grande analogie entre le chlorure de potassium et le sel ammoniac me paraît être un grand argument dans cette question ; mais des chimistes distingués ne se contentent pas de cette preuve, et préfèrent la première manière de voir, parce qu'elle est plus probable. Si nous regardons l'action de l'acide sulfurique anhydre sur le sel ammoniac comme une forme nouvelle donnée à la question, la réponse devra rejeter l'hypothèse que c'est un hydrochlorate d'ammoniaque. L'acide sulfurique anhydre combiné avec de l'ammoniaque ne peut en être chassé par l'acide muriatique, d'où l'on conclut que le premier a plus d'affinité pour l'ammoniaque que le second. Il est donc clair que s'il y avait de l'acide chlorhydrique dans le sel ammoniac, il en serait chassé par l'acide sulfurique anhydre. Au contraire, l'acide s'unit au sel ammoniac et forme un composé qui correspond dans toutes ses relations aux composés de l'acide avec les chlorures de potassium et de sodium, et ce n'est que par l'élévation de température que la décomposition s'effectue, et qu'il y a formation de sulfate anhydre d'ammo-

mandent un examen circonspect et détaillé des exemples individuels de remplacement par lesquels elle est appuyée.

J'ai déjà indiqué brièvement que tous les composés ammoniacaux de cuivre, de zinc et de nickel, qui sont formés dans l'eau, doivent être regardés comme des composés de sels ammoniacaux ordinaires avec l'oxide ou

---

niaque et d'acide chlorhydrique libre. Il me paraît que les expériences de Rose déclarent ouvertement que le sel ammoniac est un chlorure d'ammonium et non pas un hydrochlorate d'ammoniaque. » (Page 141.)

Si nous admettons que la relation entre l'ammoniaque et le chlorure d'hydrogène est la même que celle d'un oxide et d'une base, la critique de Berzélius doit être regardée comme possédant une exactitude et une force considérables ; mais mon intention dans cette section a été de prouver que nos vues demandent à être changées d'une manière profonde sous ce rapport. En appliquant à l'explication des résultats de Rose les lumières qui jaillissent du changement de notre point de vue, et en admettant que l'oxamidide et le chloramidide d'hydrogène ont entre eux une relation analogue à celle du chlorure et de l'oxide de potassium, il est tout naturel que le sel ammoniac puisse se combiner avec les acides, comme le chlorure de potassium le fait aussi dans quelques cas, et qu'il puisse exister un corps $SO^3 + (HCl + HAd)$ comme il existe $SO^3 + (HO + HAd)$, équivalent de $2CrO^3 + KO$ et $2CrO^3 + KCl$. Dans cette manière de voir, il n'y a pas de raison pour que le chlorure d'hydrogène, acide le moins fort, soit chassé, mais on conçoit très aisément que la chaleur peut occasionner le départ de HCl. Nous ne pouvons en chauffant $SO^3 + (HO . HAd)$ chasser HO sans obtenir d'autres effets qui compliquent le résultat ; mais dans le cas $SO^3 + HCl + HAd$, la réaction a lieu plus facilement et plus complètement. Quoique le composé $SO^3 + HCl$, trouvé par Aimé, n'ait pas été analysé, il ressemble à $SO^3 + HO$; et par l'addition de l'ammoniaque, il y aurait production d'un composé ayant un caractère équivalent. Un cas semblable nous est présenté par la poudre brune $SO^3 + (CuO + HCl)$,

l'amidide d'hydrogène, contenant en outre de l'eau, au moins quand ils sont cristallisés. Puisqu'il est de la plus haute importance de bien établir ce principe, je récapitulerai toutes les preuves en sa faveur, et j'y ajouterai quelques exemples auxquels je n'ai pas encore fait allusion. La marche de la réaction, par lequel il se forme d'abord un sel ammoniacal pur, et un composé métallique basique, indique d'une manière très remarquable la nature du corps qui en résulte; et en observant que les corps produits par du gaz ammoniac sec sont toujours entièrement différens, la preuve devient presque complète. Dans la formation des composés de mercure, nous observons que le corps ammoniacal mercuriel se produit dès le commencement, sans qu'il soit possible de tracer une période pendant laquelle il y aurait eu dépôt d'une substance libre d'ammoniaque. Nous devons donc poser une distinction fondamentale entre les corps ammoniacaux qui résultent de la série du mercure et ceux qui contiennent du cuivre, du zinc ou du nickel.

Un exemple remarquable de cette espèce nous est fourni par le nitrate d'argent : en faisant passer du gaz ammoniac sec sur du nitrate d'argent, il est absorbé

---

qui donne par la chaleur $SO^3 + CuO$ et $H.Cl$, comme il y a $SO^3 + CuO.HO$ et $SO^3 + CuO.HAd$, qui donnent précisément les mêmes résultats. Berzélius semble avoir compris de ma description qu'en faisant passer HCl sec sur $CuO + SO^3$ sec, la masse brune devient humide par de l'acide sulfurique libre; cela n'a pourtant pas lieu; il n'y a d'eau mise en liberté que quand le sulfate de cuivre n'est pas sec; la masse brune ne donne pas de vapeurs, ne se mouille pas, et ne donne aucune indication d'acide libre. Le corps $SO^3 + CuO.ClH$ est parfaitement défini et bien caractérisé.

en grande quantité ; mais une chaleur modérée peut l'en chasser en entier. Si on ajoute au nitrate d'argent un excès d'ammoniaque liquide, on obtient un composé cristallisé, analysé par Mitscherlich et par moi. En chauffant ce corps, il donne du nitrate ordinaire d'ammoniaque, de l'argent métallique et les élémens de l'amidogène ; il y a donc deux corps :

1. $Ag O . N O^5 + 3N H^3$
2. $H O . N O^5 . N H^3 + Ag Ad$

Dans le dernier cas, la formation du sel ammoniacal ordinaire et de l'amidide métallique devient tout-à-fait manifeste.

En recourant à la constitution du sulfate ammoniacal de cuivre, il y a

1. $H O . S O^3 . H Ad + Cu O . H Ad$

Dans la série du zinc, on trouve

2. $H O . S O^3 . H Ad + Zn O . H Ad + 2H O$

et dans celle du nickel

3. $H O . S O^3 . H Ad + Ni O . H Ad + H O.$

Une propriété qui, dans les sels ammoniacaux ordinaires, est ou latente, ou qui ne se manifeste que faiblement, sauf cependant quand ils sont combinés, se développe ici d'une manière complète, c'est-à-dire la propriété de pouvoir se combiner avec de l'eau de cristallisation, ou avec un groupe d'équivalens du même type et capable de la représenter. Si nous prenons pour point de départ le sulfate de potasse ordinaire et une forme de

sulfate parfaitement anhydre d'ammoniaque, la seconde nous donne le commencement de la série par $HO . SO^3 . HAd + HO$, dont le complément doit être pris pour les sels ammoniacaux ordinaires, dans l'alun, où l'on a

$$(HO . SO^3 . HAd + 6HO) + (Al^2O^3 . 3SO^3 + 18HO),$$

dans lequel $KO . SO^3$ peut se trouver de la même manière.

Le groupe complexe, composé d'oxide métallique et d'ammoniaque, qui compose une partie de la formule, conduit naturellement à l'étude de cas plus remarquables encore sur l'action de ces principes.

Les corps

1. $HO . SO^3 . HAd + HO$
2. $HO . SO^3 . HAd + ZnO$
3. $CuO . SO^3 . HAd$
4. $ZnO . SO^3 . HAd$

et les composés de mercure

5. $HgO . NO^5 . HAd + 2HgO$
6. $HgO . NO^5 . HgAd + 2HgO$
7. $HgO . SO^3 . HgAd + 2HgO$

nous présentent une série qui passe du sulfate ordinaire d'ammoniaque au turbith ammoniacal, dans laquelle les différens degrés du remplacement de l'hydrogène par le métal sont si bien liés et se succèdent si naturellement, qu'il me paraît difficile de refuser d'admettre que les derniers nombres sont constitués sur le type des premiers, et que nous pouvons par conséquent avoir des

formes de sels ammoniacaux dans lesquelles l'oxigène et l'amidogène sont combinés, non pas avec l'hydrogène, mais avec le métal, et dans lesquels, par cette raison, le caractère basique particulier serait prépondérant.

Si nous examinons un instant la formule d'un sulfate double d'ammoniaque de la classe dont l'histoire est due à Graham, nous trouvons que quelques considérations d'une nature très intéressante résultent de leurs relations avec le groupe indiqué en dernier lieu. Le sulfate double de cuivre et d'ammoniaque est

$$\mathrm{H\,O\,.\,S\,O^3\,.\,H\,Ad + Cu\,O\,.\,S\,O^3 + 4H\,O.}$$

Graham avait lui-même proposé la forme suivante pour le sulfate ammoniacal de cuivre décrit par Rose :

$$\mathrm{Cu\,O\,.\,S\,O^3\,.\,H\,Ad + Cu\,O\,.\,S\,O^3 + 4H\,Ad,}$$

il ne l'avait avancée que d'une manière spéculative, l'état de nos connaissances sur les composés ammoniacaux n'en permettait pas la démonstration. La plupart des sulfates absorbent pourtant un nombre entier d'équivalens d'ammoniaque ; ainsi il y a :

1. $\mathrm{Zn\,O\,.\,S\,O^3\,.\,H\,Ad + 2H\,Ad}$
2. $\mathrm{Cd\,O\,.\,S\,O^3\,.\,H\,Ad + 2H\,Ad}$
3. $\mathrm{Ni\,O\,.\,S\,O^3\,.\,H\,Ad + 2H\,Ad}$
4. $\mathrm{Cu\,O\,.\,S\,O^3\,.\,H\,Ad + 2H\,Ad}$

qui correspondent évidemment à

5. $\mathrm{Zn\,O\,.\,S\,O^3\,.\,H\,O + 2H\,O}$, etc.

Les exemples suivans rendent encore plus remarquable l'évidence de la relation étroite dont on a démontré

l'existence entre la partie le plus intimement unie de l'amidide d'hydrogène et l'eau de constitution des sulfates de la classe de la magnésie.

Authon a découvert un état particulier d'hydratation pour le sulfate de zinc ; il se représente par $ZnO . SO^3 + 3\frac{1}{2} HO$, et cristallise en rhomboèdres, dont on n'a pas déterminé exactement la forme. Ce sel paraît se produire dans des circonstances qui ne sont pas encore bien appréciées ; il serait pourtant bien nécessaire de connaître exactement sa forme cristalline. Je crois que le demi-équivalent d'eau dans ce sel résulte précisément de la même loi que celle qui préside à l'absorption d'un demi-équivalent d'ammoniaque par le sulfate anhydre de cuivre, et que sa formule devrait être

$$1.\ ZnO . SO^3 . HO + ZnO . SO^3 + 6HO,$$

le sulfate ammoniacal de zinc étant

$$2.\ HO . SO^3 . HAd + ZnO . SO^3 + 6HO.$$

Il m'a été impossible de déterminer si dans ce sel, que je ne pouvais produire à volonté, le demi-atome d'eau était retenu plus puissamment, de manière à donner un sel double sec

$$3.\ ZnO . SO^3 . HO + ZnO . SO^3,$$

comme il y a

$$4.\ CuO . SO^3 . HAd + CuO . SO^3;$$

mais tout semble nous conduire à supposer qu'il est dans un état particulier de combinaison.

On trouvera quelques exemples très remarquables de la ressemblance d'action de 2 équivalens d'un protoxide magnésien avec l'oxide de kalium, ou d'ammoniaque et l'eau, dans une famille de sels qui diffère de très peu de celle des aluns ordinaires. Cette famille a été découverte par Klauer, qui a fait des sulfates doubles d'alumine avec le protoxide de fer et de nickel, avec la magnésie et l'oxide de zinc, et récemment on a découvert un des exemples les plus remarquables de cette classe, en trouvant sur la côte d'Afrique un lit épais d'un sulfate double d'alumine et de protoxide de manganèse. Il a été apporté ici, et il a été analysé par Apjohn et moi.

La formule générale de cette classe a été déterminée exactement au moyen des sels de manganèse et de zinc; elle est représentée de la manière suivante : R O = protoxide

$$1.\ (R\,O\,.\,S\,O^3\,.\,H\,O) + (Al^2\,O^3 + 3S\,O^3) + 24H\,O,$$

ce qui ressemble parfaitement à

$$2.\ (H\,O\,.\,S\,O^3\,.\,H\,Ad) + (Al^2\,O^3 + 3S\,O^3) + 24H\,O,$$

et qui en possède en outre la saveur et la solubilité.

La manière dont l'eau de ces aluns est chassée par la chaleur, est très remarquable, et indique exactement la nature de leur constitution : une température de 212° en chasse 18 équivalens d'eau; à 300°, ils en perdent encore 6; mais il faut élever la température jusqu'au point de fusion du plomb, pour en chasser l'équivalent restant. Ceci indique l'intensité du pouvoir qui le retient; en effet, l'alun de zinc peut être regardé comme un

composé de sulfate ordinaire de zinc uni à du sulfate ordinaire d'alumine :

$$\begin{array}{l} ZnO . SO^3 . HO + 6HO \\ Al^2O^3 . 3SO^3 + 18HO \\ \hline ZnO . SO^3 . HO + Al^2O^3 . 3SO^3 + 24HO. \end{array}$$

La forme ordinaire du protosulfate de manganèse n'est pas $MnO. SO^3. HO + 6HO$; mais on peut aussi l'obtenir avec cette quantité d'eau.

Puisque les exemples précédens montrent d'une manière très probable que 2 équiv. d'un oxide de la classe de la magnésie peuvent remplacer en combinaison 1 équivalent du groupe alcalin, et même être isomorphes avec lui, il peut devenir nécessaire de rechercher jusqu'à quel point on peut être conduit à établir la preuve de la théorie soumise à l'examen, par les espèces nombreuses de minéraux qui sont capables de présenter des cas de remplacement d'un alcali par un oxide terreux. Dans ces cas, la substitution peut s'effectuer de deux manières, ce qui rend la démonstration de son occurrence plus difficile qu'on ne pourrait le supposer d'abord : dans la première classe, les élémens substituans sont des oxides de la même base ; dans la seconde, ils appartiennent à des bases différentes. Donc, dans la première, 2 atomes de chaux, de magnésie ou d'eau ; dans la seconde, 1 atome de chaux et 1 d'eau, ou 1 de magnésie et 1 d'eau ; de même aussi de la chaux et de la magnésie sans eau, de la chaux et du protoxide de fer, etc. La complication qui en résulte nécessite non seulement de nouvelles recher-

ches sur ce point, mais elle les rend en outre très difficiles. Un nouvel examen des groupes de l'harmatome et des zéolites serait d'une grande utilité dans cette partie de la science; je n'ai pu déduire des analyses rapportées jusqu'à présent qu'un seul exemple, mais qu'on peut presque regarder comme concluant.

Cet exemple se trouve dans le groupe de minéraux, consistant en natrolite, mesolite et scolezite, qui constituent un des meilleurs exemples d'isomorphisme qu'on ait trouvés jusqu'aujourd'hui, et qui se rattachent entre eux d'une manière très simple en ce qui regarde leur constitution. Le natrolite est un silicate hydraté de soude et d'alumine, le scolezite un silicate hydraté de chaux et d'alumine, et le mesolite est probablement le produit de la cristallisation simultanée des deux premiers, puisque sa constitution est intermédiaire. Maintenant les formules, données exactement par l'analyse pour les espèces pures, sont :

$$Na\,O\,.\,Si\,O^3 + Al^2\,O^3\,.\,Si\,O^3 + 2H\,O,$$
$$\text{et}\ \ Ca\,O\,.\,Si\,O^3 + Al^2\,O^3\,.\,Si\,O + 3H\,O,$$

ou mieux :

$$Ca\,O\,.\,H\,O\,.\,Si\,O^3 + Al^2\,O^3\,.\,Si\,O^3 + 2H\,O.$$

La valeur équivalente de Ca O. H O, par rapport à Na O, est très remarquable ici, et on doit convenir qu'elle fait un grand pas pour confirmer les vues sur la nature des composés ammoniacaux, par lesquels on a d'abord

montré l'analogie de $HN^2.H$ et $H.O$, et par conséquent de CaO ou MgO, et de NH^4O et $CaO.HO$, etc. (1).

Pendant l'examen des différentes classes des composés d'ammoniaque, que l'objet de ces recherches a rendu nécessaire, on a obtenu divers résultats propres à jeter un

---

(1) Quelque temps après l'exposition des idées précédentes et la lecture du mémoire, j'ai été frappé d'une manière singulière en trouvant dans les *Elemente der Crystallographie*, par Gustave Rose, la même vue suggérée sur le remplacement de la soude, non par la chaux, mais par son hydrate. Ayant l'intention de recommencer un examen du groupe des zéolites sous le point de vue indiqué, je commençai par étudier leur cristallographie à laquelle je ne m'étais pas appliqué auparavant, et je choisis son ouvrage comme le système le meilleur pour le but que je me proposais. En parlant du Wernerite (p. 158), on trouve le passage que je traduis ici.

La formule ci-dessus est celle que Hartwell a établie. D'après ses analyses, la chaux et la soude se remplacent dans des proportions indéterminées, et se placent confusément dans la formule comme corps isomorphes, quoiqu'on ne connaisse jusqu'à présent aucun exemple positif de l'isomorphisme de la soude et de la chaux. Le sulfate de soude ou le thénardite ne paraît pas être isomorphe avec l'anhydrite; et les analyses de mésotype, par Gehlen et Fuchs, montrent parfaitement que la chaux et la soude peuvent se remplacer, mais que dans ce cas la quantité d'eau du composé change, de manière qu'un atome de soude ne peut être isomorphe qu'avec un atome de chaux, plus un atome d'eau, qui par conséquent doit être ajouté à tous les autres zéolites, dans lesquels la chaux et la soude semblent se remplacer, comme par exemple dans les chabasies.

Il est vraiment intéressant de trouver que, partant d'une origine apparemment si éloignée que la composition du précipité blanc, j'ai été conduit graduellement à développer le même principe que celui qui avait été annoncé, mais simplement en guise de suggestion et à mon insu, par une autorité aussi éminente en chimie et en minéralogie que celle de Gustave Rose.

jour nouveau sur la relation que les sels ammoniacaux ont avec les sels ordinaires basiques du même acide, et de même aussi à éclaircir la connexion entre les sels correspondans neutres et basiques. Mes observations, dans les cas des nitrates de mercure, ont eu vue l'effet d'étendre à ce composé la loi découverte par Graham pour les nitrates des métaux de la classe de la magnésie; mais comme ce chimiste distingué n'a déduit aucune idée générale de la constitution des sulfates basiques, je donnerai brièvement les idées qui me sont venues par mes propres recherches.

Le principe général que la transition de l'état neutre à l'état basique dans un sel se produit par le remplacement de l'eau par un oxide métallique, a reçu la confirmation la plus complète; mais je ne crois pas que la substitution correspondante de l'eau en place d'oxide métallique, qui existe d'une manière si marquée dans les sous-nitrates de cuivre et de bismuth, puisse être regardée comme formant une règle générale. Ainsi il ne paraît pas exister une symétrie aussi parfaite entre

$$HO . NO^5 + 3HgO \text{ et } HgO . NO^5 + HgO + 2HO$$

qu'entre

$$CuO . NO^5 + 3HO \text{ et } HO . NO^5 + 3CuO;$$

et quoique je ne possède pas de preuve absolue de l'existence d'un sous-nitrate ayant quatre équivalens uniformes d'oxide, je ne crois pourtant pas qu'un arrangement pareil soit impossible.

En effet, les nitrates mercuriels m'ont donné l'idée que leur constitution serait mieux montrée en écrivant la formule de leur classe comme suit :

$$RO . NO^5 . RO + 2RO,$$

R O étant de l'eau ou de l'oxide métallique. De cette manière, on aurait :

$$HgO . NO^5 . HgO + 2HO$$
$$HgO . NO^5 . HO + 2HgO,$$

et le nitrate basique rouge

$$HgO . NO^5 HgO + 2HgO + 2HgO,$$

et en outre

$$HgO . NO^5 . H Ad + 2HgO$$
$$HgO . NO^5 . Hg Ad + 2HgO.$$

Comme il est impossible de séparer de l'eau dans les nitrates de cuivre et de bismuth, sans mettre en liberté une quantité correspondante d'acide, il est difficile de s'assurer si le troisième atome d'eau est plus fortement attaché à l'acide que les deux autres ; mais Graham a trouvé que, dans le nitrate de magnésie, deux équivalens d'eau peuvent être séparés plus aisément que le troisième, et les formules seraient comme pour la série du mercure :

$$MgO . NO^5 . HO + 2HO$$
$$MgO . NO^5 . HO + 2MgO.$$

ce qui rattacherait encore davantage le mercure à la

classe des métaux de la magnésie. Cette manière d'écrire les nitrates les rattache encore plus intimement aux sulfates que ne le faisait la vue antérieure, et l'équivalent placé à la droite de l'acide remplace évidemment l'eau saline des sulfates magnésiens. Ainsi un sulfate de ce groupe est généralement, mais non pas toujours,

$$RO.SO^3HO + 2nHO,$$

n étant un nombre entier.

La forme ordinaire de la constitution basique des sulfates se rapproche encore davantage du type des nitrates basiques que de celui des sels neutres : ainsi,

$$1.\ CuO.SO^3.CuO + 2CuO$$
$$2.\ ZnO.SO^3.ZnO + 2ZnO,$$

qu'on obtient le plus aisément, et qui sont les plus permanens.

Un grand nombre de circonstances concourent à rendre très compliquée l'explication qui fait dériver des sels neutres les sulfates basiques de la classe de la magnésie : les sels neutres cristallisent avec des quantités d'eau très variables, et la proportion d'oxide métallique qui peut la remplacer est aussi sujette à des fluctuations dans des limites très étendues; en outre, le remplacement de l'eau peut n'être que partiel, et c'est de là que proviennent les différens états hydratés sous lesquels ces sels existent. On peut déduire de ces causes l'existence possible d'une série très étendue de sulfates basiques dont le type varierait considérablement; elle ne serait assujettie qu'à une seule restriction, c'est-à-dire que la

somme des équivalens d'eau et d'oxide métallique serait toujours égale à la somme des mêmes constituans dans l'une des formes sous lesquelles le sel neutre peut cristalliser; de manière que l'expression générale de cette classe deviendrait

$$RO . SO^3 . \left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\} O + 2n \left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\} O.$$

$\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}$ indique la somme des élémens qui se remplacent mutuellement. Les exemples donnés dans le sommaire des résultats analytiques des sulfates basiques contenus dans la série des composés de cuivre et de zinc, peuvent être immédiatement comparés avec l'expression ci-dessus; il est donc inutile de les reproduire ici.

Quoique la forme générale des chlorures cristallisés du groupe des métaux de la magnésie consiste dans l'adhésion de l'eau par deux équivalens, comme Graham l'a très bien montré, on s'est pourtant servi de la forme donnée aux nitrates et à quelques sulfates basiques pour les chlorures et les oxichlorures : ainsi le chlorure ordinaire de cuivre, Cu Cl + 2 H O, ne peut s'obtenir avec plus d'eau; mais la tendance à prendre la quatrième molécule se trouve dans sa forme basique. Ainsi il peut devenir

$$Cu\,Cl + 2Cu\,O,$$

et de là

$$Cu\,Cl + 2Cu\,O + Cu\,O$$
$$Cu\,Cl + 2Cu\,O + H\,O$$
$$Cu\,Cl + 2Cu\,O + H\,Ad.$$

comme on l'a déjà fait remarquer sous un autre point de vue.

Pour le mercure, on a l'oxichlorure

$$Hg\,Cl + 2Hg\,O + Hg\,O,$$

et puis

$$Hg\,Cl + 2Hg\,O + Hg\,Ad,$$

qui y correspond évidemment ; mais dans la plupart des cas les chlorures basiques prennent, comme les sulfates, la forme de l'état neutre hydraté, et on a

$$Zn\,Cl + 6Zn\,O$$
$$Cu\,Cl + 4Cu\,O$$
$$Cu\,Cl + 2Cu\,O$$

comme il y a deux, quatre, ou six atomes d'eau dans les différens chlorures cristallisés.

PROPOSITION VII. — *Si on pouvait enlever le chlore au sel ammoniac, le corps restant* $N\,H^4$ *devrait être regardé comme un sous-amidide d'hydrogène* $N\,H^2 + 2H$; *de même que si on enlevait le chlore au précipité blanc, il resterait le sous-amidide de mercure* $N\,H^2 + 2Hg$, *formé par l'action de l'ammoniaque liquide sur le calomel.*

La discussion de cette proposition conduit à quelques considérations sur la nature des radicaux composés, qui, dans ces derniers temps, ont joué un si grand rôle dans le progrès de la chimie philosophique. Je n'émets ces vues qu'avec beaucoup d'hésitation, puisqu'elles ne reposent pas directement sur l'évidence expérimentale;

mais elles résultent de la manière particulière dont j'ai été conduit à envisager ces corps hypothétiques par mes recherches.

L'idée fondamentale qu'un corps composé pouvait manifester ses affinités de manière à simuler les propriétés d'un corps simple, a été connue et prouvée d'abord par la découverte du cyanogène par Gay-Lussac. Jusqu'à présent, c'est l'exemple le plus clair de la vérité, et en même temps le meilleur sur la nature de la théorie des radicaux composés.

L'application du principe déduit de l'existence du cyanogène lui-même, a donné une grande clarté et beaucoup de consistance à la théorie des corps d'origine organique, qui présentent de grandes analogies avec les cyanures; et il est probable que beaucoup de corps analogues au cyanogène peuvent être plus facilement décomposés, vu que le cyanogène se décompose déjà dans une foule d'occasions. C'est la raison pour laquelle son existence a échappé à la pénétration de Proust, Berthollet et autres, qui avaient fait des expériences sur l'acide prussique. Je n'hésite donc pas à placer la théorie des radicaux composés parmi les plus grands bienfaits que la chimie ait reçus dans ces derniers temps, et j'attends avec confiance que beaucoup d'exemples nouveaux viendront s'ajouter à la liste qui se borne jusqu'à présent au cyanogène et au mellon.

Mais quelle est la composition d'un radical composé? Se compose-t-il d'un groupe que nous ne pouvons dépasser sans réduire le corps à ses élémens indécomposables? ou bien a-t-il une composition symétrique, comme

la masse entière dont il a été éliminé? Je ne toucherai pas cette question sous le rapport du cyanogène, du benzoïle, ou d'autres corps semblables; je me limiterai entièrement à apprécier comment nos idées sur la nature de l'ammonium peuvent être modifiées par ce point de vue.

Le chlore, dans le sel ammoniac, est certainement uni à un corps qui peut remplacer le potassium, et si nous pouvions découvrir les circonstances qui transporteraient le chlore sur une autre substance, laissant l'azote et l'hydrogène intacts, nous parviendrions à isoler l'ammonium. Le sel ammoniac est du chloramidide d'hydrogène : en enlevant le chlore, l'amidogène resterait évidemment uni à deux fois autant d'hydrogène que celui qui constitue l'ammoniaque, et ce corps, alors sous-amidide d'hydrogène, pourrait bien être capable de représenter les métaux en combinaison et de se combiner avec eux. Cette participation des propriétés métalliques se trouve dans d'autres sous-combinaisons (subcombinations), dans les sous-oxides de cuivre et de mercure par exemple, et de là la production de l'amalgame ammoniacal, sa légère pesanteur spécifique; car le sous-amidide d'hydrogène est probablement gazeux. En étendant cette vue, elle pourrait éclaircir la condition de l'isomorphisme de deux équivalens d'un oxide avec un équivalent d'un autre (comme on l'a fait remarquer dans la dernière proposition pour les aluns et certains minéraux); le premier prendrait sans doute alors la forme O (R O R); le sous-oxide représenté dans la parenthèse se comporterait vis-à-vis de l'oxigène, qui se trouve en

dehors, à la manière d'un radical composé. Il résulte de là une considération sur le problème de savoir si le second oxide est une combinaison du métal avec l'oxigène, ou de l'oxigène avec le premier oxide. Je regarde cette considération comme décidée par la circonstance du poids atomique, contenant un ou deux équivalens d'oxigène. Ainsi l'étude des sels de mercure m'a fait regarder l'oxide rouge comme étant le protoxide de ce métal; mais l'examen des composés de manganèse assigne à l'oxide noir la forme (Mn O) + O.

Un fait remarquable dans l'histoire des sels alcalins nous porte à étendre les vues discutées ici; je ne le fais que d'une manière spéculative, et je ne cherche pas à y attacher d'autre importance. En se servant de la théorie de l'ammonium, on peut écrire le sulfate d'ammoniaque $SO^3 + O (NH^4)$, ou $SO^3 + O (H Ad H)$; et puisque l'ammonium est un amidide basique, il en résulte que tous les sels ammoniacaux sont des sels basiques. Il résulte de cela que l'état que l'on peut faire prendre artificiellement aux sels de la série de la magnésie, est celui qui appartient naturellement à la série ammoniacale. Maintenant, puisque les sels de potasse et d'ammoniaque s'assimilent si complètement, on peut hasarder la supposition que la recherche découvrira dans le potassium une structure analogue à celle que j'ai donnée à l'ammonium, et le résultat pourra démontrer que la raison pour laquelle les alcalis ne donnent pas de sels basiques, provient de ce qu'ils sont déjà basiques à l'état ordinaire.

NOTE SUPPLÉMENTAIRE.

D'un composé qu'on a considéré jusqu'à présent comme du précipité blanc.

J'ai appris depuis quelque temps que le professeur Woehler avait trouvé que le précipité blanc connu des pharmaciens hanovriens différait en plusieurs points de celui qui faisait le sujet de mes recherches, qu'Ullgren a vérifiées. Le corps en question avait été préparé en précipitant à froid par la potasse une dissolution de sel alembroth; le précipité qui est produit de cette manière ressemble extérieurement au véritable précipité blanc d'une manière si complète, que dans plusieurs pharmacopées on indique ce procédé pour préparer le précipité blanc servant à l'usage médicinal. Sa nature est pourtant tout-à-fait différente, et comme son analyse est très importante, tant sous le rapport théorique que pratique, j'en donne ici une courte description.

Quand on le chauffe, il fond, en cédant en même temps de l'azote et de l'ammoniaque sans eau, si le précipité a été desséché complètement. La substance fondue se sublime ensuite, et forme une masse qui est en partie transparente, comme de la gomme, et en partie blanche et opaque ; quand la masse sublimée est traitée par l'eau, elle se dissout en partie, et du calomel reste non dissous. La dissolution est neutre, et en l'examinant on trouve qu'elle contient du sel ammoniac et du sublimé. Si on fait bouillir ce nouveau précipité avec de l'eau, on obtient la même poudre jaune, qui se produit en faisant

bouillir le véritable précipité blanc; mais la liqueur contient une quantité de sel ammoniac beaucoup plus considérable.

Les méthodes employées pour l'analyse sont exactement les mêmes que celles dont on s'est servi dans le mémoire sur le précipité blanc; il est par conséquent inutile d'en donner le détail. Les résultats de trois analyses ont été :

	I.	II.	III.
Mercure	65,42	66,27	65,74
Chlore...........	22,05	22,70	22,95
Ammoniaque	10,65	11,01	10,94
	98,12	99,98	99,63

Ces nombres conduisent directement à la formule $Hg\ Cl + N\ H^3$, qui donnerait :

Hg.........	101,40	65,86
Cl.........	35,42	23,01
$N\ H^3$......	17,14	11,13
	153,96	100,00

On peut donc regarder ce corps comme un composé d'un atome de sublimé et d'un atome d'ammoniaque. Maintenant, en faisant passer de l'ammoniaque sur du sublimé, on obtient une substance blanche $2\ Cl\ Hg + N\ H^3$, qui est certainement une espèce de chlorure double $Hg\ Cl + Hg\ Ad\ H.\ Cl$, semblable à des corps déjà indiqués dans ces recherches, comme

$$Zn\ Cl + Zn\ Ad\ .\ H\ Cl$$
$$Cu\ S\ O^4 + Cu\ Ad\ .\ H\ S\ O^4$$

Ce corps est intéressant, parce qu'il se trouve entre



le sel ammoniac et le véritable précipité blanc, et parce qu'il sert à lier plus intimement aux principes de la théorie des composés ammoniacaux, développée ici, des corps qui en apparence sont si différens, le chloramidide d'hydrogène H Cl + H Ad et le chloramidide de mercure Hg Cl + Hg Ad étant liés par le chloramidide intermédiaire de mercure et d'hydrogène Hg Cl + H Ad.

J'avais déjà remarqué qu'en ajoutant du sel ammoniac à l'eau dans laquelle on faisait bouillir le véritable précipité blanc, on retardait sa décomposition, ou au moins la formation de la poudre jaune qui se produit. Ce précipité blanc reste blanc, mais sa nature est tout-à-fait altérée; il se convertit entièrement en ce nouveau corps, et on verra que sa composition serait représentée en supposant qu'il soit formé par l'union de deux substances mises en contact; car 2 (Hg Cl. N H^3) = (Hg Cl. Hg Ad + H Cl + H Ad).

Ce mode de représenter sa nature expliquerait en même temps ses différentes propriétés; mais je préfère la première méthode, et je crois qu'il est plus simplement exprimé par Hg Cl + H Ad. Je proposerais de lui donner le nom empirique de précipité blanc de Woehler, et si on jugeait nécessaire de lui en donner un fondé sur sa composition, ce serait celui de hydrargyrochloramidide d'hydrogène.

Il est utile de noter une réaction que j'ai observée depuis peu, puisqu'elle est une propriété remarquable du précipité blanc, savoir, que, quand on fait bouillir du chloramidide de mercure avec un excès de chlorure de cuivre, il est converti en entier en sel alembroth et vert de Brunswick; la réaction paraît être la suivante :

$$8CuCl + 3(HgCl + HgAd) + 6HO = 2(CuCl + 3CuO) + 3(2HgCl + NH^4Cl).$$

Dans le sel alembroth ainsi produit, les proportions de ses ingrédiens sont autres que celles de sa forme la plus ordinaire, le sublimé contenant deux fois plus de chlore que le sel ammoniac. Il est pourtant bien défini, et on peut se le procurer aisément en dissolvant ensemble du sublimé et du sel ammoniac en quantités exactes; il cristallise de deux manières : dans la première forme, il appartient au système du rhomboèdre; dans la seconde, il se présente sous la forme de longues aiguilles soyeuses. Dans la première condition, le sel est anhydre; dans la seconde, il retient un équivalent d'eau. De fréquentes analyses ont donné pour sa composition :

Forme rhomboïdale	$2HgCl + NH^4Cl$
État fibreux.......	$2HgCl + NH^4Cl + HO$

la forme ordinaire, comme on sait très bien, est représentée par $HgCl + NH^4Cl + HO$.

Sur les Acides Pimarique, Pyromarique, Azomarique, etc.;

PAR M. AUG. LAURENT.

L'on est assez généralement porté à regarder les diverses térébenthines comme des mélanges formés principalement d'essence volatile, d'acides *pinique* et *sylvi-*

que. Dans quelques unes d'entre elles, on rencontre en même temps une essence moins volatile, des résines neutres, comme l'*abiésine*, etc.

On s'est peut-être trop pressé en généralisant ainsi la composition de ces produits. Je crois que toutes les térébenthines des diverses espèces de pins sont à examiner, et que dans la plupart d'entre elles on rencontrera des acides différens. Il est très probable, par exemple, que l'acide abiésique découvert par M. Caillot, dans la térébenthine de Strasbourg, n'est pas, comme on l'a donné à entendre plus tard, un mélange d'acides pinique et sylvique, mais bien un nouveau composé.

Cette opinion est basée sur l'examen que j'ai fait de la térébenthine du *pinus maritima*, et d'une résine que l'on trouve dans le commerce, à Paris, mais dont j'ignore l'origine.

Acide pimarique.

La térébenthine du *pinus maritima* qui croît dans les landes de Bordeaux, s'extrait en faisant sur les pins des entailles de quatre à cinq pieds de hauteur. Il s'en écoule une térébenthine peu fluide, transparente, qui se rassemble en partie dans une petite fosse creusée au pied de l'arbre; une autre partie, perdant de l'essence par le contact de l'air, se solidifie, et reste attachée au tronc du pin sous forme de grandes masses blanches, ayant la consistance du suif.

Ces masses, qui portent le nom de *galipot*, se récoltent à part; cependant, on en mêle souvent avec la térébenthine liquide, et on les retrouve au fond des tonneaux dans lesquels on expédie cette dernière.

Ces masses blanches sont composées principalement de cristaux grenus d'un acide nouveau que je nomme, pour éviter les périphrases, *pimarique,* de *pi-nus maritima*. Ou, si l'on veut adopter la nomenclature proposée par M. Berzélius, on l'appellera résine *acide alpha* du *pinus maritima*. Pour obtenir cet acide pur, on choisit les plus grosses masses blanches qui se trouvent au fond des tonneaux; il y en a du poids de 4 à 500 grammes. On les essuie ponr enlever la térébenthine liquide; on les concasse en fragmens de la grosseur d'un pois, et on les met dans un grand verre. Par dessus, on verse un mélange de cinq à six parties d'alcool pour une d'éther; on agite rapidement avec une baguette et on décante; on écrase un peu plus les fragmens non dissous, et on les lave encore une ou deux fois avec le même mélange d'alcool et d'éther.

L'acide ainsi obtenu renferme encore de la térébenthine liquide et des débris de matières organiques. Pour le purifier complètement, on le fait dissoudre dans l'alcool bouillant, et on abandonne la dissolution dans un endroit peu aéré. Au bout de deux ou trois jours, il se forme au fond du vase une croûte dont l'épaisseur augmente peu à peu. Il faut la retirer avant que tout l'acide ne se dépose; on la lave une fois avec un peu d'alcool froid, et on la fait redissoudre dans l'alcool bouillant; par le refroidissement et par l'évaporation spontanée, on obtient de l'acide pimarique tout-à-fait pur. Les eaux-mères alcooliques abandonnent le restant de cet acide sous la forme d'une poudre blanche cristalline, composée de prismes microscopiques.

Cet acide peut encore se préparer avec la colophane

de Bordeaux. Il faut, pour cela, pulvériser la colophane, la traiter d'abord par l'alcool froid, puis dissoudre le reste dans l'alcool bouillant et laisser cristalliser.

L'acide pimarique pur se présente en masses ou croûtes cristallines, tuberculeuses, d'une blancheur éclatante, hérissées de cristaux tellement serrés les uns contre les autres, qu'il est presque impossible de reconnaître leur forme. Cependant, comme la cristallisation pour cette sorte de produits est un caractère d'une grande importance, je vais indiquer un moyen de la reconnaître.

On fait dissoudre une parcelle de cet acide dans l'alcool chaud, de manière à avoir une dissolution peu concentrée; on en porte une goutte sur une lame de verre dans laquelle est taillé un léger enfoncement; on la recouvre de suite avec une autre lame de verre, et on porte le tout sous un microscope d'un grossissement de deux à trois cents fois. Au bout de quelques secondes, on aperçoit d'abord des ellipses très régulières dont le diamètre est égal à celui d'un grain de fécule; plus tard, dans quelques unes d'entre elles, on distingue deux diamètres inclinés égaux. Quelques unes de ces ellipses sont groupées deux à deux ou trois à trois, à peu près comme le sont les trois grands cercles perpendiculaires d'une sphère. Ces ellipses prennent ensuite la forme d'un octogone, puis celle d'un rectangle légèrement tronqué sur les angles. Enfin, un quart d'heure ou une heure après, on ne voit plus que des rectangles ou des prismes à base rectangulaire, passant quelquefois au prisme droit à six pans, sans modifications.

On peut obtenir des cristaux de cette dernière forme

parfaitement nets, et bien faciles à distinguer à l'œil nu, en abandonnant, pendant un mois, à l'évaporation spontanée, dans un vase un peu haut, la dissolution alcoolique, renfermant encore de la térébenthine, d'où se sont déposés les premiers cristaux d'acide pimarique.

Cet acide est très soluble dans l'éther; l'alcool en dissout, à la température de 18° environ, la dixième partie de son poids. Si l'alcool est bouillant, il peut en dissoudre au moins un poids égal au sien. Lorsque l'on verse la dissolution alcoolique dans une grande quantité d'eau, il se forme un précipité floconneux, qui, après avoir été filtré et séché à l'air, est pulvérulent et non agglutiné.

Il n'entre en fusion que vers 125°; mais il peut descendre à une température beaucoup plus basse avant de se solidifier complètement. Ainsi à 110, il est visqueux; à 90°, très épais; encore mou à 80°; il se laisse comprimer à 70; enfin, il est solide à 68°. Si l'on en fond assez rapidement quelques grammes dans une capsule de platine, et si l'on retire le feu aussitôt que la fusion est complète, on obtient une résine de la plus grande beauté, limpide et comparable au cristal de roche le plus pur. Lorsqu'on prolonge la fusion sans augmenter la température, il se colore peu à peu en devenant jaune brun.

Lorsque cet acide a été fondu, il se comporte avec l'alcool d'une manière bien singulière. Que l'on en triture un gramme dans un mortier, et que l'on y verse environ un gramme d'alcool à la température de 17 à 18°, en continuant la trituration, l'acide se dissoudra très rapidement. Si l'on verse immédiatement la dissolution dans un verre, au bout de quelques secondes, on

la verra se troubler par la présence des petits cristaux elliptiques. Or, cela n'est pas dû à l'évaporation de l'alcool ; car, si, aussitôt que la dissolution est opérée, on y verse trois à quatre fois plus d'alcool, l'acide continuera à cristalliser, et pour le redissoudre, il faudra y ajouter environ dix fois son poids d'alcool.

Ce caractère suffit pour faire voir que la fusion a changé les propriétés de l'acide pimarique, et l'a converti en un corps isomère, mais qui peut facilement revenir à son premier état. Ce changement n'est point dû à une décomposition ; car l'acide pimarique séché dans le vide ne perd que quatre millièmes d'eau par la fusion. Plus loin, nous verrons l'action que la chaleur, les acides sulfurique et nitrique exercent sur lui, ainsi que la modification que lui font subir le temps et la lumière.

L'acide pimarique forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque des sels solubles dans l'eau et l'alcool. Sa dissolution alcoolique, versée dans les dissolutions alcooliques des chlorures de calcium, de barium, de strontium et de magnésium, n'y forme pas de précipité. Si, au mélange chaud, on ajoute un peu d'ammoniaque, il se forme de suite avec le sel de calcium un précipité blanc abondant ; avec celui de magnésium, un précipité faible qui augmente peu à peu ; avec celui de strontium, il ne se précipite d'abord rien ; mais par le refroidissement il se dépose quelques flocons blancs ; celui de barium ne donne rien : cela tient probablement à ce que la dissolution du chlorure de ce métal n'avait pas pu être aussi concrétée que les autres.

Cette même dissolution alcoolique bouillante, versée dans des dissolutions alcooliques et bouillantes d'acétates

de cuivre, de plomb et d'argent, ne donne pas de précipité immédiatement; mais peu à peu la liqueur se trouble, et il se forme des bisels non cristallisés.

L'acide pimarique séché à l'air perd environ quatre millièmes d'eau avant d'entrer en fusion, et neuf millièmes lorsqu'on le chauffe avec huit à dix fois son poids de litharge à la température de 125°. Si l'on élève la température jusqu'à 175°, l'acide se détruit peu à peu; car en décomposant le sel de plomb on en retire un produit moitié solide et moitié huileux, mais qui renferme encore de l'acide non décomposé.

Le bipimarate de plomb est blanc; il fond comme une résine, et par le refroidissement il se solidifie en une masse transparente jaune. Par la distillation, il donne de l'eau, une huile épaisse, soluble en partie dans la potasse. La portion insoluble est liquide; celle qui est soluble, après avoir été précipitée par un acide, est brun jaune, épaisse comme de la poix. La cornue renferme un mélange de plomb et de charbon.

0,300 d'acide pimarique fondu, brûlés par l'oxide de cuivre, ont donné :

0,860 d'acide carboniq.	renfermant,	carbone	0,23779
0,263 d'eau	»	hydrog.	0,02919

ou pour cent 79,26 de carbone et 9,73 d'hydrogène. Mais ces 0,300 d'acide fondu renferment 15 dix-millièmes d'eau; en les retranchant des 0,263 d'eau obtenue, et divisant les résultats par 0,2985, on a :

		Calculé.	Trouvé.
C^{40}	1528,7	79,7	79,65
H^{30}	187,3	9,7	9,72
O^{2}	200,0	10,6	10,63
	1916,0	100,0	100,00

0,500 de pimarate de plomb, séchés dans le vide sec et obtenus en versant une dissolution alcoolique bouillante d'acide pimarique dans une dissolution alcoolique d'acétate de plomb, ont donné par la calcination un mélange de plomb et d'oxide, qui, analysé par l'acide acétique, correspondait à 0,1325 d'oxide de plomb. Ces nombres donnent pour le poids atomique de l'acide 3867, dont la moitié est 1933; on aurait dû obtenir d'après le calcul 1915.

L'acide pimarique a donc la même composition et le même poids atomique que les acides pinique et sylvique.

Acide pyromarique.

Si l'on chauffe dans une cornue munie d'un récipient une dizaine de grammes d'acide pimarique, et si l'on fait le vide dans l'appareil, il distille une matière liquide qui fige en grande partie dans la cornue. Il se dégage des traces d'eau, et lorsqu'il ne reste plus dans la cornue que la vingtième partie de la résine employée, on voit que celle-ci est encore transparente, jaune et sans mélange de charbon. Distille-t-on jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus rien, il ne reste au fond de la cornue qu'une trace insignifiante de charbon.

L'acide paraît avoir distillé sans altération. Le produit

est limpide, légèrement coloré en jaune et dur comme la colophane; mais par l'essai suivant on peut s'assurer de suite que l'on a un nouveau composé. On en triture quelques décigrammes dans un mortier, et on y verse une à deux fois son poids d'alcool. Tout se dissout de suite; au bout de quelques secondes, la dissolution se trouble; on en prend une goutte que l'on place sur le porte-objet du microscope, entre deux feuilles de verre; on aperçoit alors une multitude de petites demi-ellipses, que l'on prendrait volontiers pour celles de l'acide pimarique, qui auraient été coupées en deux suivant leur grand axe. Ces demi-ellipses en grossissant deviennent des triangles isocèles dont l'angle sommet est obtus. On peut obtenir de très beaux cristaux en faisant dissoudre dans l'alcool bouillant la résine distillée dans le vide; par le refroidissement, et mieux encore par l'évaporation spontanée dans un vase un peu profond, on obtient des groupes de cristaux qui ont la forme de tables ou lamelles triangulaires dont les côtés ont deux à trois lignes de longueur; la face qui correspond à la base du triangle est inclinée, et les deux autres côtés du triangle sont remplacés par deux facettes; l'angle sommet est légèrement tronqué. Pour obtenir cet acide, que je nommerai *pyromarique,* il n'est pas nécessaire de faire la distillation dans le vide. Il se forme également sous la pression $0^m,76$; mais alors il est mêlé d'un peu d'huile, sur laquelle je reviendrai plus bas, et dont la quantité est d'autant plus abondante que l'on a opéré sur une plus grande quantité d'acide pimarique. Il se dégage aussi plus d'eau que lorsque l'on distille dans le vide.

Pour le vérifier, il suffit de le dissoudre dans l'alcool

bouillant et de laisser cristalliser par refroidissement ou par évaporation spontanée. L'alcool retient l'huile en dissolution. On lave les cristaux avec de l'alcool, et on les fait cristalliser une seconde fois.

Cet acide ainsi obtenu est incolore, transparent, fusible à 125° environ, très soluble dans l'éther, soluble dans huit à dix fois son poids d'alcool. Lorsqu'il a été fondu, il se comporte avec ce liquide exactement comme l'acide pimarique fondu, c'est-à-dire qu'il se dissout d'abord dans son poids d'alcool, et qu'il s'en précipite au bout de quelques secondes.

On peut le distiller plusieurs fois de suite en ne l'altérant que très peu.

Cet acide peut encore très facilement se distinguer de l'acide pimarique, en versant sa dissolution alcoolique bouillante et étendue dans une dissolution alcoolique bouillante et très peu concentrée d'acétate de plomb; il ne se forme pas de précipité immédiatement; peu à peu l'on voit se déposer de longues aiguilles très fines, qui sont des prismes à quatre pans terminés par des pyramides ou des biseaux très aigus. Vingt-quatre heures après, tout le sel s'est presque entièrement précipité.

0,400 d'acide pyromarique fondu ont donné avec l'oxide de cuivre,

1,148	d'acide carbonique.	Carbone..	0,31743
0,357	d'eau.	Hydrogène	0,03963

Ce qui fait pour cent 79,36 de carbone, et 9,90 d'hydrogène.

L'acide fondu ayant été chauffé de 125 à 130° avec un

excès d'oxide de plomb, a perdu quatre millièmes d'eau; en les retranchant des résultats précédens, on a

Carbone.........	79,7
Hydrogène.......	9,9
Oxigène.........	10,4
	100,0

0,2545 de bipyromarate de plomb, cristallisés et desséchés à 100°, ont laissé par la calcination un mélange de plomb et d'oxide correspondant à 0,0675 d'oxide; ce qui donne pour le poids atomique de l'acide 1930.

Cet acide possède donc et la même composition et la même capacité de saturation que l'acide pimarique. Ce dernier, en distillant dans le vide, ne se décompose pas; ses molécules ne font que s'arranger dans un autre ordre qui, nous le verrons plus loin, est plus stable que le premier.

Dans une colophane, dont j'ignore l'origine, et que je me suis procurée chez un droguiste à Paris, j'ai également rencontré cet acide en grande quantité. C'est probablement un produit naturel d'une autre espèce de pin. Cependant, j'ai d'abord cru que cette colophane avait été préparée avec la térébenthine du *pinus maritima*, et que la température nécessaire pour en chasser l'essence avait suffi pour transformer l'acide pimarique en acide pyromarique. Pour m'en assurer, je fis de la colophane avec la térébenthine du *pinus maritima*, soit par la chaleur seule, soit sous l'influence de la vapeur d'eau; dans l'un et l'autre cas, j'obtins une colophane qui ne me donna, par l'alcool, que de l'acide pimarique.

L'acide pyromarique s'extrait de la colophane que l'on trouve à Paris, en broyant celle-ci et en la lavant à plusieurs reprises avec de l'alcool, à la température ordinaire, pour dissoudre un acide résineux incristallisable, qui n'est peut-être que de l'acide pinique. On fait bouillir le résidu avec de l'alcool, tout se dissout; par le refroidissement, on obtient des cristaux mêlés d'un sirop jaunâtre; on enlève celui-ci en agitant rapidement les cristaux avec de l'alcool. On fait recristalliser deux ou trois fois ces derniers.

Acide pimarique amorphe.

J'avais conservé dans un flacon bouché des croûtes tuberculeuses, épaisses, d'acide pimarique; elles étaient parfaitement blanches, un peu tenaces, d'une translucidité analogue à celle de la calcédoine blanche. Au bout de trois mois, ces croûtes étaient devenues un peu jaunes; elles avaient perdu leur translucidité et elles étaient très friables. Ce changement superficiel m'engagea à examiner si l'acide n'aurait pas été altéré plus profondément. Pour cela, j'en fis dissoudre une portion dans l'alcool bouillant; par le refroidissement et par l'évaporation spontanée, je n'obtins pas de cristaux, mais une matière sirupeuse un peu jaunâtre, qui devint à l'air de plus en plus épaisse.

J'en fis fondre une autre portion (il me fut impossible de l'obtenir incolore), et je broyai la matière fondue avec une fois environ son poids d'alcool; la dissolution s'en opéra sur-le-champ; mais celle-ci ne se troubla pas, et ne laissa rien déposer après plusieurs jours; nous

avons vu que, dans la même circonstance, les acides pimarique et pyromarique donnent des dissolutions qui se troublent en quelques secondes.

Je pris une autre portion de cet acide en croûtes non fondues et non pulvérisées; j'y versai un poids d'alcool égal au sien; tout fut dissout en un instant. Or, lorsque ces plaques venaient de se former, on pouvait les laver à plusieurs reprises avec de grandes quantités d'alcool sans en dissoudre sensiblement.

Une dernière portion fut dissoute dans l'alcool, et la dissolution fut versée dans une grande quantité d'eau. Il se forma de suite un précipité qui se réunit en une masse molle visqueuse; dans la même circonstance, l'acide pimarique se précipite en flocons.

Ces caractères sont très tranchés, surtout la grande différence de solubilité dans l'alcool. L'acide pimarique a donc éprouvé avec le temps et sous l'influence de la lumière solaire un changement plus profond que celui que subit l'acide arsénieux transparent. Ce changement ne s'étend pas jusqu'à la composition; car l'analyse m'a donné sur 0,300 d'acide amorphe fondu, 0,863 d'acide carbonique, et 0,260 d'eau; ce qui correspond à

Carbone.........	79,5
Hydrogène.......	9,6
Oxigène.........	10,9

A la même époque et pendant le même temps, j'avais laissé évaporer lentement et spontanément une eau-mère alcoolique, qui renfermait de l'acide pimarique et de la térébenthine. Au bout de trois mois, le fond du vase était recouvert de croûtes d'acide pimarique non modifié,

bien cristallisé; au-dessus était une matière sirupeuse, qui était de la térébenthine liquide; il paraîtrait donc que sa présence empêche la transformation de l'acide pimarique.

La fusion suffit également pour prévenir ce changement. Car, pendant le même temps, j'avais conservé un morceau de cet acide fondu dans un flacon placé à côté de celui qui renfermait l'acide cristallisé, et cependant il avait conservé toutes ses propriétés.

L'acide pyromarique cristallisé, conservé dans un flacon bouché, pendant le même temps et dans les mêmes circonstances, n'a pas éprouvé d'altération.

Acide pimarique hydraté.

Lorsqu'on fait dissoudre de l'acide pimarique pulvérisé dans l'acide sulfurique concentré, à la température ordinaire, et en ayant soin de n'ajouter celui-ci que peu à peu afin que le mélange ne dégage pas d'acide sulfureux, on obtient une dissolution brun rouge; en la versant après vingt-quatre heures de repos, dans une grande quantité d'eau, il se forme un précipité floconneux légèrement coloré en rose grisâtre; on le jette sur un filtre et on le lave; cette opération lui fait perdre presque entièrement sa couleur. Ce précipité desséché n'est plus de l'acide pimarique; car sa dissolution alcoolique refuse de cristalliser, et sa composition est différente, comme le prouve l'analyse suivante :

0,250 d'acide séché à 100° ont donné 0,703 d'acide carbonique et 0,218 d'eau.

Ce qui fait pour cent :

		Calculé.	Trouvé.
C^{48}	1528	77,56	77,76
H^{34}	192	9,74	9,68
$O^{2\ 1/2}$	250	12,70	12,56
	1970	100,00	100,00

Cette formule représente un atome d'acide pimarique combiné avec un demi-atome d'eau. Peut-être aurait-il fallu ne dessécher cet acide qu'à l'air et à la température ordinaire pour l'obtenir combiné à un atome d'eau. Quoi qu'il en soit, je présume que ce composé ne renferme plus d'acide pimarique; car en le distillant il ne se forme pas d'acide pyromarique.

Acide azomarique.

En faisant bouillir pendant long-temps de l'acide pimarique avec une grande quantité d'acide nitrique, il se dégage des vapeurs nitreuses, et il se forme à la surface du liquide une croûte solide, jaune, résineuse, très friable, qui constitue un nouveau composé, que je nomme *azomarique*. Pour le purifier, on le fait bouillir à plusieurs reprises avec beaucoup d'eau pour enlever l'acide nitrique qu'il renferme, puis on le pulvérise et on le dessèche lentement jusqu'à 100°. Cet acide en poudre est jaune; il est insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool et l'éther; il est incristallisable. Sa dissolution alcoolique rougit le tournesol. Chauffé sur une feuille de verre, il entre en fusion et se décompose en même temps, en laissant un volumineux résidu de char-

bon. Il brûle comme une résine. Chauffé aussi brusquement que possible, il n'entre pas en ignition ou ne détonne pas comme les nitrates du naphtalène, du pyrène, etc. Ce qui tend à prouver que l'azote renfermé dans ce corps n'y est pas à l'état d'acide nitreux ou nitrique. Chauffé en vase clos, il dégage une très petite quantité d'huile. L'acide sulfurique le dissout, et l'eau le précipite en flocons. Avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, il forme des sels solubles; le sel de baryte est insoluble; une dissolution alcoolique d'acide azomarique versée dans une dissolution alcoolique d'acétate de plomb et de nitrate d'argent, donne des précipités jaunâtres. Le sel de plomb sec, chauffé avec lenteur, se décompose subitement; si l'on en fait une traînée, et si l'on met le feu à une extrémité, la traînée brûle peu à peu comme l'amadou.

0,396 d'acide séché à 100° ont donné 0,819 d'acide carbonique et 0,195 d'eau.

0,338 d'acide séché à 100° ont donné 21^cc^ d'azote à 20° et à 0^m^,764 : ce qui fait 19^cc^,2 à 0^m^,760 et à 0°, ou bien 7,19 d'azote sur cent parties d'acide. De ces nombres, on tire la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{40}	1528	57,8	57,2
H^{22}	137	5,2	5,4
O^{8}	800	30,3	30,2
Az^{2}	177	6,7	7,2
	2642	100,0	100,0

0,500 d'azomarate de plomb, préparé en mêlant deux dissolutions alcooliques d'acide azomarique et d'acétate

de plomb, puis desséché à 100°, ont donné un mélange de plomb et d'oxide correspondant à 0,182 d'oxide; l'acide pesait donc 0,318, et par conséquent son poids atomique est 2435; en y ajoutant deux atomes d'eau, l'on a 2660; le calcul donne 2642.

La formule de l'acide azomarique serait donc C^{40} H^{18} O^{6} Az^{2} + H^{4} O^{2}. Mais nous avons admis que les pinate, sylvate, pimarate et pyromarate de plomb étaient des bisels. Celui-ci, par la même raison, doit en être un, et sa formule devient alors C^{20} H^{9} O^{3} Az + H^{2} O.

Cet acide possède une capacité de saturation double de celle des acides pimarique et pyromarique; ou bien l'on peut dire que le groupe moléculaire de l'acide pimarique, en se suroxidant, s'est divisé en deux, comme le camphre en se changeant en acide camphorique.

La question que j'ai déjà soulevée, savoir, si les radicaux en se suroxidant doublent leur capacité de saturation, ou bien se divisent en deux, me paraît intéressante. Ainsi un radical R en se suroxidant de plus en plus donnera-t-il des sels dont les formules seront R + B,

$R' + 2B$, $R'' + 4B$, ou bien $R + B$, $\frac{R'}{2} + B$, $\frac{R''}{4} + B$.

Dans ce cas particulier, les nombres impairs des atomes d'hydrogène et d'azote tendraient à faire regarder l'acide azomarique comme un composé de la forme R + 2B.

Si nous comparons maintenant la formule de cet acide avec celle de celui qui lui a donné naissance, nous verrons que celui-ci a perdu six équivalens d'hydrogène, qui ont été remplacés, non par six, mais par sept équivalens

d'azote et d'oxigène (Az^2 égalant O^5). La formule rationnelle des deux acides est donc :

Pour l'acide pimarique...		$C^{40} (H^{30} O)^{32} + O$
»	» azomarique..	$C^{40} (H^{18} O^4 Az^2)^{32} + O^2$
Ou	»	$C^{20} (H^9 O^2 Az)^{16} + O$

Pimarone.

Nous avons vu qu'en distillant l'acide pimarique dans le vide, il ne fait que changer de forme et de propriétés, sans changer de composition, et qu'en le distillant sous la pression ordinaire, il se décompose en partie en abandonnant plus ou moins d'eau, et en donnant un mélange d'acide pyromarique et d'une matière particulière huileuse, que je nomme *pimarone*. Il faut, pour en obtenir même une petite quantité, distiller au moins huit à dix livres d'acide pimarique. Le produit de la distillation est d'autant plus fluide que l'on a opéré sur une plus grande quantité; avec huit à dix livres, il est très épais, et ne ressemble en rien à ceux qui ont été obtenus par MM. Frémy et Caillot, en distillant diverses colophanes.

On saponifie avec la potasse une certaine portion de la matière distillée; la *pimarone*, quoique insoluble dans les alcalis, s'y dissout à la façon de l'acide pyromarique. Le savon achevé, on le sèche, on le pulvérise, on l'introduit dans une éprouvette, et on l'agite rapidement avec assez d'éther pour qu'une portion de celui-ci surnage le savon; on décante la dissolution éthérée, qui tient en dissolution la pimarone et un peu de pyromarate de potasse. Pour séparer ce dernier, il faut laisser éva-

porer l'éther et reprendre le résidu par l'eau, qui dissout le pyromarate de potasse. La pimarone doit encore être lavée avec de la potasse et de l'eau, puis desséchée dans le vide. Ainsi préparée, elle est jaunâtre, fluide comme une huile grasse, soluble dans l'alcool et l'éther. Quelques gouttes qui avaient été exposées à l'air pendant un mois se sont épaissies et presque entièrement solidifiées, probablement en absorbant l'oxigène de l'air et en s'acidifiant, car en la traitant par la potasse celle-ci s'empara d'une matière particulière qui peut être précipitée par les acides.

La pimarone est décomposée par le chlore et l'acide nitrique. Brûlée par l'oxide de cuivre, elle a donné avec 0,366 millig. 1,130 d'acide carbonique et 0,340 d'eau; d'où l'on tire :

	Calculé.	Trouvé.
C^{40}	84,7	85,3
H^{28}	9,7	10,3
O..........	5,6	4,4
	100,0	100,0

La pimarone serait donc de l'acide pimarique, moins un atome d'eau. Mais n'étant pas sûr de la pureté de ce produit, je n'insisterai pas davantage sur lui.

En comparant les faits divers rapportés dans ce mémoire, nous voyons cinq à six composés isomères ayant entre eux la plus grande analogie. Nous avons, en effet,

1° L'acide pimarique cristallisé,
2° — — fondu,
3° — pyromarique cristallisé,
4° — — fondu,

5° L'acide pyromarique amorphe,

6° — — hydraté, dont les sels seraient probablement isomères avec le pimarate. Si à cette liste nous ajoutons les acides *pinique* et *sylvique*, qui, d'après mes analyses, ont encore la même composition que les précédens, nous n'aurons pas moins de sept à huit acides isomères, dont trois ou quatre se trouvent dans la térébenthine des divers pins. Sont-ce les seuls acides que l'on rencontrera dans les térébenthines? L'acide *abiétique* n'est-il pas différent des précédens? L'acide sylvique, dont j'ai fait l'analyse, est-il bien le même que l'acide cristallisé en tables rhomboïdales de M. Unverdorben? Lorsque j'en ai publié l'analyse, j'ai fait remarquer que la forme cristalline du mien ne s'accordait pas exactement avec celle de l'acide sylvique. Tous ces faits me font penser qu'il serait nécessaire d'examiner si chaque espèce de pin ne renferme pas un acide différent. Tous les conifères paraissent donner naissance à la même huile volatile; on a essayé d'expliquer la formation des acides pinique et sylvique, en disant qu'ils proviennent de l'oxidation à l'air de cette huile. Il faudra alors admettre que celle-ci, en s'oxidant dans les mêmes circonstances, peut se transformer tantôt en acide pinique ou sylvique, tantôt en acide pimarique ou pyromarique. J'ai fait voir que ces acides ne renfermaient plus les élémens de l'essence de térébenthine, et qu'on devait les regarder comme de l'essence qui aurait perdu un équivalent d'hydrogène et gagné deux équivalens d'oxigène. Par là, jamais je n'ai voulu dire que les acides pinique, sylvique, etc., eussent d'abord été de l'essence; je n'ai voulu qu'établir la relation de composition qui existe

entre ces divers composés ; car je crois que l'on pourrait tout aussi bien supposer que l'essence provient de l'altération des différens corps isomères (acides pinique, sylvique, etc.) dans l'intérieur des végétaux ; altération par laquelle ils se transforment tous en un même corps, l'essence de térébenthine, en changeant deux équivalens d'oxigène contre un équivalent d'hydrogène ; on aurait :

$$\underset{\text{Acide.}}{C^{40} H^{30} O^{2}} + H^{6} = \underset{\text{Essence.}}{C^{40} O^{32}} + H^{4} O^{2}.$$

En tout cas, si les acides précédens proviennent de l'action de l'oxigène sur l'essence, cette formation n'a pas lieu au contact de l'air pendant l'écoulement de la térébenthine ; car si celle-ci, d'abord assez fluide, s'épaissit peu à peu et dépose de l'acide sylvique ou pimarique sur le tronc même de l'arbre, cela tient à la volatilisation d'une partie de l'essence, qui abandonne l'acide qu'elle tenait en dissolution.

Il ne serait pas sans intérêt de vérifier jusqu'à quel point la remarque suivante est fondée, savoir : que les conifères qui sont, si je puis m'exprimer ainsi, isomorphes, et formés de vaisseaux élémentaires isomorphes, élaborent tous un même composé, l'essence de térébenthine, et que chaque espèce produit en outre un corps différent de ceux des autres espèces, mais isomère avec eux.

Appendice.

Il y a un an environ, il a été inséré dans ces Annales une lettre de M. Berzélius, dans laquelle ce célèbre chimiste critique diverses opinions que j'ai émises sur la

constitution de certains corps organiques, et entre autres sur deux composés que j'ai nommés *chloréthérise* et *hydrochlorate de chloréthérise*, dans un mémoire publié dans les Annales, en 1835. J'avais prévu qu'en traitant la *liqueur des Hollandais* successivement par le chlore et par la potasse on devrait obtenir six à huit composés différens. J'avais indiqué non seulement leur préparation, mais encore leurs principales propriétés et leur composition atomique. Plus tard, je fis connaître un des corps de cette série, l'hydrochlorate de chloréthérise $C^8 H^2 Cl^6 + H^2 Cl^2$, en disant que, par l'action de la potasse sur lui, j'avais obtenu un nouveau composé, que je n'ai pas analysé, mais qui ne pouvait être que le radical chloréthérise $C^8 H^2 Cl^6$.

M. Berzélius prétend que l'hydrochlorate de ce radical doit être le *chlorure formylique* $C^4 H^2 + Cl^4$, et qu'en le traitant par la potasse j'avais obtenu, sans m'en douter, le formyle $C^4 H^2, O^2$, analogue à l'aldéhyde. « Ces rapports, ajoute l'illustre chimiste, n'eussent certainement pas échappé à la sagacité de M. Laurent, s'il n'eût été *aveuglé* par ses *théories*, qui *sont tellement bizarres, qu'elles diminuent considérablement le prix de ses recherches.* »

L'autorité, si imposante à tous égards, de M. Berzélius se trouve ici combattue par des faits péremptoires; car, non seulement ce que j'avais supposé sur le chloréthérise est exact, mais encore toute la série que j'avais prévue vient d'être complètement formée et analysée par M. Regnault, qui a entièrement suivi la marche que j'avais indiquée. Quelle conclusion un lecteur impartial tirera-t-il de ce que je viens d'avancer? Que les idées qui

m'ont conduit à prévoir la vérité ne sont peut-être pas sans fondement, et que les théories sur lesquelles on s'est appuyé pour nier ce que l'expérience a prouvé plus tard, pourraient bien être fausses....... C'est du moins ainsi que l'on doit raisonner dans une science où les faits seuls ont de l'autorité ; mais il est pénible, même pour les esprits les plus éminens, de renoncer à des idées arrêtées ! Il sera plus commode de dire qu'*à l'aide de fausses idées, on peut souvent prévoir la vérité* : ce qui me permettra de répondre qu'à l'aide de théories justes, on peut encore plus souvent la méconnaître (1).

Dans un autre mémoire, j'ai avancé que, avec l'éther

---

(1) Dans son Annuaire de 1837, M. Berzélius me traite avec plus que de la sévérité, à propos du procédé que j'ai publié pour analyser les silicates alcalins, et il assure que ce procédé est fort loin de valoir celui qu'il a indiqué. J'en suis persuadé comme lui, et je prie M. Berzélius de croire que j'admire trop sincèrement ses travaux pour me permettre d'en retoucher un seul : j'ai suffisamment fait entendre dans mon mémoire que n'ayant, ainsi que beaucoup d'autres chimistes, ni cornue de platine, ni récipient de platine, ni bouteille, ni capsule de platine, j'avais modifié le procédé de M. Berzélius afin de le mettre à la portée d'un plus grand nombre de personnes. Quelques chimistes s'en sont bien trouvés : il me suffira de citer M. Malagutti, qui depuis quelques années a fait de nombreuses analyses de silicates alcalins.

Dans ce même Annuaire, M. Berzélius critique vivement l'analyse que j'ai donnée d'un fer oxidule silicifère artificiel. Il suppose tout simplement, et sans aucune raison, que je n'ai pas évaporé à sec la silice avant de la doser ; et de plus, il présume, d'après leur forme, que les cristaux que j'ai examinés n'étaient qu'un grenat de fer. Les cristaux étaient rhomboédriques, octaédriques et tétraédriques ; je ne sache pas que l'on ait jamais vu des grenats octaédriques et tétraédriques.

hydrochlorique et le chlore, on devait obtenir la même série qu'avec l'hydrogène bicarboné. J'ai fait connaître deux termes de cette série, le perchlorure de carbone et un composé que j'ai regardé comme un mélange de $C^8 H^6 Cl^4$ et de $C^8 H^6 Cl^6$. M. Regnault vient encore d'examiner cette série, et il a trouvé que les corps qui la forment ont bien la composition que j'avais supposée, mais qu'ils ont d'autres propriétés que ceux de la série de l'hydrogène bicarboné. C'est déjà quelque chose que d'avoir prévu leur formation et leur composition; et si je me suis trompé sur leurs propriétés, cela tient à ce que, à cette époque, tous les chimistes donnaient à l'éther hydrochlorique une de ces deux formules :

$$C^8 H^8 + H^2 Cl^2 \text{ et } C^8 H^{10} + Cl^2.$$

La théorie des éthers, proposée par M. Malaguti, me paraît préférable aux autres, et avec elle on pourra peut-être expliquer l'action du chlore sur l'éther hydrochlorique. En effet, si celui-ci a pour formule $C^8 H^6 Cl^2 + H^4$, le chlore en agissant sur lui pourra successivement donner :

1° $C^8 H^6 C^2 + H^4$
2° $C^8 H^4 Cl^4 + H^4$
3° $C^8 H^2 Cl^6 + H^4$
4° $C^8 Cl^8 + H^4$
5° $C^8 Cl^8 + Cl^4$

On pourra concevoir pourquoi les alcalis n'enlèvent pas de chlore à ces composés, puisque ce dernier se trouve dans le radical. Or, si ces corps dérivaient de la molécule $C^8 H^{12}$ ou $C^8 H^{10} Cl^2$, on ne voit pas pourquoi

l'on n'obtiendrait pas entre le terme 4 et 5 le composé suivant, $C^8 H^2 Cl^{10}$. Dans un court résumé du travail de M. Regnault, je n'ai pas vu que cet habile chimiste ait obtenu ce dernier terme. S'il en est ainsi, le problème me paraît résolu : l'éther hydrochlorique est un hydrure, et les corps qui résultent de l'action du chlore sur lui sont des hydrures.

Dans un autre mémoire, j'avais encore supposé qu'avec le chloroforme et l'hydrochlorate de méthylène il devait se former de nouveaux chlorures de carbone. J'étais sur le point de reprendre ce sujet, lorsque j'ai appris que M. Regnault venait encore de confirmer mes prévisions.

M. Berzélius a également critiqué la proposition suivante, dont j'assume sur moi seul toute la responsabilité, savoir : que si l'hydrogène est enlevé dans un radical et remplacé exactement par son équivalent d'un corps négatif, comme le chlore, l'oxigène, on obtient un nouveau composé analogue à celui qui lui a donné naissanec, et dans lequel les propriétés du corps négatif sont pour ainsi dire dissimulées. Quelle que soit la conséquence que M. Berzélius en tire, il ne détruit pas les faits qui m'ont conduit à l'établir. Ils sont nombreux; j'en citerai seulement quelques uns.

Avec l'hydrogène bicarboné et le chlore, on a successivement :

$$C^8 H^6 Cl^2 + H^2 Cl^2$$
$$C^8 H^4 Cl^4 + H^2 Cl^2$$
$$C^8 H^2 Cl^6 + H^2 Cl^2$$

Ces trois composés sont analogues, et par analogie je n'entends pas similitude; je ne veux pas dire qu'ils ont même point d'ébullition, même densité, etc.; mais tous

les trois sont attaqués par la potasse, qui n'enlève que $H^2 Cl^2$, sans toucher aux radicaux. Ces derniers sont également analogues entre eux, et se comportent avec certains agens d'une manière analogue. Pourquoi donc le premier de ces composés perd-il la moitié de son chlore en le traitant par la potasse, tandis que le radical du troisième ne cède pas de chlore à cet alcali, malgré qu'il en renferme plus que le premier? Quelle que soit la formule de l'éther hydrochlorique, il est certain que les produits qui résultent de l'action du chlore sur lui sont analogues entre eux. Pourquoi, si le premier ne cède pas de chlore aux alcalis, les autres agissent-ils de même? On connaît six hydrochlorates de chlorures naphtaliques : il est certain qu'ils ont entre eux autant d'analogie qu'il est possible d'en avoir. Ils sont tous neutres et se comportent tous de la même manière avec les alcalis et sous l'influence de la chaleur. Il est également évident que les six radicaux chlorures renfermés dans ces hydrochlorates ont entre eux la plus grande analogie possible. Ils sont tous inattaquables par les alcalis volatils sans décomposition. Dans ces radicaux, le chlore a-t-il conservé ses propriétés caractéristiques, comme dans le chlorure de benzoïle?

J'ai fait connaître l'analogie qui existe entre le nitrate de naphtalase et le nitrate de naphtalèse. Je ferai connaître bientôt d'autres nitrates beaucoup plus compliqués, et encore analogues entre eux.

J'ai montré l'analogie qui existe entre l'acide chlorophénésique et chlorophénèsique ; entre la naphtaline, le naphtalase et le naphtalèse, qui se transforment en chloronaphtalèse sous l'influence du chlore.

Récemment, M. Dumas a fait voir l'analogie qui existe entre l'acide acétique et l'acide chloracétique. Dans trois mémoires différens, j'ai avancé que l'acide acétique pourrait donner avec le chlore un acide qui rentrerait dans une des trois formules suivantes :

$$C^8 H^4 Cl^2 O^3,\ C^8 H^2 Cl^4 O^3,\ C^8 Cl^6 O^3.$$

Or, en admettant la possibilité de cette transformation, je n'ai pas voulu dire que ces deux corps auraient le même état, le même point d'ébullition, etc., mais simplement qu'ils auraient la propriété de s'unir aux bases.

Je remercie M. Dumas d'avoir bien voulu prêter sa puissante autorité à cette autre proposition, que j'ai soutenue dans dix mémoires différens, savoir : qu'il existe en chimie organique certains types qui se conservent, alors même qu'à la place de l'hydrogène qu'ils renferment on vient introduire des quantités équivalentes de chlore, d'oxigène, etc. C'est à tort que M. Berzélius prête cette idée à M. Dumas, dans sa lettre insérée, en juin 1839, dans les Annales; car non seulement je l'ai émise dans les mémoires que je viens de citer, mais je l'ai encore développée dans une thèse que j'ai soutenue, il y a deux ans, en présence de M. Dumas lui-même, et dans laquelle j'ajoutais que LA MANIÈRE DONT J'ENVISAGEAIS LES SUBSTANCES N'ÉTAIT PAS SANS RAPPORT AVEC L'ISOMORPHISME.

La réaction de la potasse sur l'hydrochlorate de chloréthérise a fait voir jusqu'à quel point les vues de M. Berzélius étaient justes; me sera-t-il permis, d'après cela, de lui demander sur quel fondement il appuie ses théories sur la composition des combinaisons organiques. Il

n'y a pas une seule formule donnée par cet illustre chimiste qui ne renferme une hypothèse, et beaucoup en renferment plusieurs. Lorsque M. Berzélius m'aura montré un seul de ses radicaux, lorsqu'il aura combiné un seul carbure d'hydrogène avec le chlore ou avec l'oxigène, lorsqu'il pourra faire un seul acide en unissant un carbure d'hydrogène avec l'oxigène, ou bien lorsqu'il aura extrait un seul radical composé de carbone et d'hydrogène d'un acide, j'abandonnerai à l'instant même mes *bizarres idées*. Qui a donc vu l'éthyle, le formyle, les radicaux des acides stéarique, margarique, acétique, pyruvique, malique, et cent autres semblables ? Certes, si l'on connaissait un seul de ces radicaux, je concevrais que, par analogie, on admît l'existence des autres ; mais on n'en montre pas un. Nous voyons beaucoup de chimistes rejeter la théorie de MM. Davy, Dulong et Liebig, sur la constitution des acides minéraux, par la raison qu'il faudrait admettre constamment dans les combinaisons des composés qui n'existent pas isolément ; puis, par une inconséquence remarquable, nous les voyons adopter une théorie semblable pour la constitution des composés organiques semblables, en ce sens que, dans tous les acides et chlorures, ils admettent des composés qui n'existent pas isolément, et qu'ils ne peuvent former une seule combinaison de ce genre avec les corps que l'on connaît.

Enfin, M. Berzélius a rendu M. Dumas responsable des erreurs dans lesquelles j'étais tombé. Mais lorsque sa lettre fut lue à l'Académie des sciences, M. Dumas a énergiquement repoussé toute solidarité entre ses opinions et les miennes, en disant qu'il n'était nullement

responsable de l'exagération outrée que j'avais donnée à sa théorie des substitutions. J'ajouterai, pour disculper entièrement cet habile chimiste, que ma théorie n'est pas une exagération de la sienne, mais une chose absolument différente. Pour le prouver, il me suffira de citer la théorie de M. Dumas ; elle est brève, claire, et nullement sujette à des interprétations variées ; puis je ferai voir qu'avec la mienne j'arrive à des conclusions tout-à-fait différentes.

M. Dumas, dans sa théorie, se sert du mot *substitution*, je m'en sers également : voilà la ressemblance ; elle est dans le *mot;* voyons si elle est dans le fond.

Depuis fort long-temps, on sait que lorsqu'un corps simple est enlevé d'une combinaison, il est le plus souvent exactement remplacé par son équivalent du corps réagissant, comme le chlore, qui remplace le brome, l'iode, l'oxigène, le cyanogène, etc., dans les bromures, iodures, etc. On sait aussi que le corps enlevé est quelquefois remplacé par plus, quelquefois par moins que son équivalent, et enfin, que d'autres fois il n'est pas remplacé.

On manquait de règles pour prévoir comment ces remplacemens devaient se faire; M. Dumas en a donné une, sous le nom de *théorie des substitutions;* la voici :

« 1° En soumettant un hydrogène carboné, ou un composé de carbone, d'hydrogène et d'oxigène (ne renfermant pas d'eau), à l'action du chlore, de l'oxigène, etc., chaque atome d'hydrogène enlevé est remplacé par un équivalent de chlore ou d'oxigène, etc.

« 2° Lorsqu'un composé renferme de l'eau, l'hydrogène de l'eau disparaît d'abord sans substitution ; à par-

tir de ce point, chaque atome d'hydrogène enlevé est remplacé par son équivalent de chlore, d'oxigène, etc. »

Cette seconde règle, je ne l'ai jamais examinée; car, sauf erreur, elle m'a toujours semblé inadmissible. Quant à la première, il sera facile de juger si les miennes en sont une exagération. J'admets :

1° Que, dans certains cas, non seulement l'hydrogène, mais l'oxigène, le chlore, l'azote, sont remplacés par des équivalens égaux, soit du corps qui a enlevé l'hydrogène, l'oxigène, etc., soit d'un autre corps;

2° Que dans d'autres il n'y a pas de remplacement;

3° Que dans quelques uns il y a remplacement par un plus grand nombre d'équivalens;

4° Que dans quelques autres il y a remplacement par un plus petit nombre d'équivalens;

5° Que, enfin, il y a souvent addition de chlore, d'oxigène, etc., sans perte d'hydrogène.

Il est facile de voir que j'ai emprunté mes idées à l'ancienne chimie, et le mot *substitution* à M. Dumas. J'ai essayé de donner une règle qui permette d'expliquer pourquoi les remplacemens se font tantôt suivant le premier ou le second cas, tantôt suivant les autres.

Voici, au reste, mes preuves. Elles auront au moins, je l'espère, cet avantage de bien faire sentir que M. Dumas n'est pas, comme pouvait le faire supposer la lettre de M. Berzélius, responsable des écarts de mon imagination, et que je n'ai en aucune manière exagéré ses idées.

1° L'hydrogène bicarboné $C^8 H^8$, soumis à l'action du chlore, donne successivement :

a $C^8 H^6 Cl^6$, 2 at. d'hydrog. remplacés par 6 de chlore.
b $C^8 H^4 Cl^8$, 4 at. » » 8 »
c $C^8 H^{12}$, 8 at. » » 12 »

2° Le chlorure d'aldéhydène $C^8 H^6 Cl^2$ donne successivement avec le chlore :

a $C^8 H^6 Cl^6$, absorption de chlore sans perte d'hydrog.
b $C^8 H^4 Cl^8$, 2 at. d'hydrog. remplacés par 6 de chlore.
c $C^8 Cl^{12}$, 6 at. » » 10 »

3° Le chloréthérise perd deux atomes d'hydrogène et en gagne six de chlore.

4° La benzine absorbe douze atomes de chlore et ne perd pas d'hydrogène.

5° La naphtaline donne lieu aux mêmes remarques que l'hydrogène bicarboné et la benzine. Il en est de même de plusieurs autres carbures d'hydrogène.

6° Le pyrène, l'idrialène, le chrysène, la naphtaline, la benzine, soumis à l'action de l'acide nitrique, perdent un ou deux équivalens d'hydrogène qui sont remplacés par sept ou quatorze équivalens d'oxigène et d'azote.

7° Je ferai prochainement connaître des composés qui, soumis à l'action de l'acide nitrique, perdent un, deux et trois équivalens d'hydrogène, qui sont remplacés par 1, 2, 3, 4......... 18, 21, 28 équivalens d'oxigène et d'azote.

8° La benzoïne perd deux atomes d'hydrogène sans substitution, et elle ne renferme pas d'eau.

9° Le camphre, en se changeant en acide camphorique, perd deux équivalens d'hydrogène et en gagne six d'oxigène.

10° L'alcool, soumis à l'action du chlore, perd quatre atomes d'hydrogène sans substitution, ou bien il en perd dix, qui sont remplacés par six de chlore.

11° L'alcool et l'éther, soumis à une action oxidante, donnent de l'aldéhyde, de l'acide aldéhydique, acétique, malique, formique, oxalique et carbonique. Or, dans tous ces cas, l'hydrogène est enlevé avec ou sans remplacement par des équivalens égaux ou inégaux.

12° L'aldéhyde absorbe de l'oxigène sans perdre d'hydrogène.

13° L'acide aldéhydique fait de même.

14° Si l'essence de térébenthine ou ses analogues se change en acides pinique, sylvique, pimarique, elle perd un équivalent d'hydrogène et en gagne deux d'oxigène.

15° L'acide benzoïque, en devenant acide bromobenzoïque, perd un demi-équivalent d'hydrogène et gagne un équivalent et demi d'oxigène et de brome.

16° L'alcool mésytique, en se changeant en aldéhyde mésytique ou en nitrite de pteleyl, perd deux équivalens d'hydrogène et ne gagne rien, ou bien gagne six équivalens d'oxigène et d'azote.

17° L'hydrogène enlève l'oxigène dans les composés benzoïliques, et celui-ci est remplacé par l'azote.

Or, tous les exemples que je viens de citer (et je puis me tromper) me paraissent être favorables à ma théorie, et contraires à celle de M. Dumas; mais, enfin, il n'y a donc pas analogie entre elles; l'une ne dépend pas de l'autre, et la première n'est pas une exagération de la seconde. Nulle part M. Dumas n'a parlé des propriétés que devaient posséder les corps obtenus par une telle es-

pèce de substitution, et jamais il n'a laissé soupçonner que l'oxigène, le chlore, etc., pourraient, dans certains cas, jouer, en quelque sorte, le rôle de l'hydrogène.

Sur divers Nitrites et Chlorure Anthracéniques;

PAR M. AUG. LAURENT.

Dans un mémoire que j'ai publié sur le pyrène, j'ai fait voir la grande analogie qui existe entre ce corps et l'anthracène (paranaphtaline), et j'ai indiqué les raisons qui me faisaient supposer qu'il devait exister un nitrite d'anthracénase ou un nitrite d'anthracénèse, isomère avec le nitrite de pyrénase. Dernièrement, en examinant un bitume, j'en ai retiré 5 à 6 grammes d'anthracène; je croyais en avoir une quantité suffisante pour pouvoir étudier le nitrite dont j'avais supposé l'existence. J'ai saisi cette occasion pour le préparer; mais en même temps j'ai obtenu plusieurs autres composés. Il a fallu les séparer, les purifier, les analyser; par conséquent opérer sur de très petites quantités, Le travail que je donne, malgré que j'y aie apporté tous mes soins, aurait donc besoin d'être confirmé par de nouvelles analyses.

Pour préparer ces divers composés, j'ai mis dans un ballon 4 à 5 grammes d'anthracène, que j'ai fait bouillir pendant quelques instans seulement avec de l'acide nitrique; il s'est dégagé d'abondantes vapeurs rouges, et il s'est formé à la surface de l'acide une couche jaune-rou-

geâtre, dans laquelle on pouvait distinguer à l'œil nu de petites aiguilles cristallines.

J'ai enlevé l'acide nitrique, et j'ai lavé à l'eau bouillante la matière solide, puis je l'ai traitée par l'éther, et jeté le tout sur un filtre; le résidu A a été lavé avec de l'éther. La dissolution, après avoir été évaporée, a été reprise par une très petite quantité d'éther; celui-ci a laissé une matière B et a dissous une matière rouge orange C. Pour obtenir cette dernière, on a laissé évaporer la dissolution, et on a repris une seconde fois le résidu par la plus petite quantité d'éther, que l'on a fait ensuite évaporer. Le résidu était mou; mais par l'expulsion totale de l'éther il est devenu solide.

Pour purifier la matière B, on l'a d'abord lavée avec peu d'éther froid, puis on l'a fait bouillir avec assez d'éther pour en dissoudre la plus grande partie; par le refroidissement et par l'évaporation spontanée, la matière B s'est déposée sous la forme d'une poudre jaune à peine cristalline.

La matière A, qui n'a pas été dissoute dans le premier traitement, a d'abord été lavée avec l'éther, puis a été dissoute dans une grande quantité de ce liquide bouillant; par le refroidissement et l'évaporation spontanée, elle s'est déposée sous la forme de petites aiguilles jaunes.

En définitive, ces trois matières se séparent les unes des autres par l'éther, qui dissout très facilement B, un peu C et difficilement A.

B. *Binitrite d'anthracénèse.*

Ce composé est jaune orange, inodore, insoluble dans

l'eau, un peu soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose par le refroidissement sous la forme d'une poudre à peine cristalline ; l'éther le dissout plus facilement ; il entre en fusion à une température assez élevée, et par le refroidissement il se prend en une masse solide composée de longues aiguilles.

Si on le chauffe dans un petit tube, il laisse dégager une matière, sur laquelle je reviendrai plus loin, qui se condense en formant de légers flocons un peu colorés en jaune. Si l'on chauffe brusquement, il se décompose subitement ; l'on voit une lueur rougeâtre accompagnée d'une épaisse fumée brune, et il reste dans le tube un grand résidu de charbon.

L'acide sulfurique le dissout en se colorant en brun, et en versant de l'eau dans cette dissolution, il se précipite une matière floconneuse.

Une solution alcoolique et bouillante de potasse le décompose ; la liqueur est colorée en brun rouge, et par l'addition d'un acide elle laisse précipiter une matière brune semblable à l'acide ulmique.

Soumis à l'analyse, il m'a donné sur $0^g,200$:

0,468 d'acide carbonique ;
0,062 d'eau.

0,100 ont donné 8^{cc} d'azote à 15° et à $0^m,760$, ce qui fait $7^{cc},55$ à 0° et à $0^m,760$, ou 9,56 pour cent.

D'où l'on tire :



		Calculé.	Trouvé.
C^{60}........	2292,6	64,20	64,79
H^{20}........	124,8	3,49	3,44
O^{8}........	800,0	22,51	22,30
Az^{4}........	354,9	9,80	9,56
	3571,4	100,00	100,00

D'après la densité de sa vapeur, l'équivalent de l'anthracène est représenté par $C^{60} H^{24}$. Le composé précédent prend naissance comme l'indique cette équation :

$$C^{60} H^{24} + 2 Az^{2} O^{5} = (C^{60} H^{20} O^{8} + 2 Az^{2} O^{5}) + H^{4} O^{2},$$

qui se dégage.

L'anthracène et le pyrène, qui sont isomères et qui se ressemblent sous tant de rapports, donnent avec l'acide nitrique deux composés également isomères; mais celui du pyrène est représenté par $C^{30} H^{10} O + A^{2} O^{5}$.

Du reste, les deux nitrites sont très différens : celui du pyrène est fusible dans l'alcool bouillant; il est insoluble dans l'alcool et l'éther, et non cristallisable par fusion.

Le pyrène et l'anthracène peuvent se distinguer l'un de l'autre par le caractère suivant :

On en prend une très petite quantité, que l'on place sur une feuille de verre, et l'on chauffe jusqu'au point de fusion. Si c'est de l'anthracène, il se dégage une fumée cristalline, qui se dépose en partie, sous la forme de paillettes, sur la lame de verre; si c'est du pyrène, la fumée n'est pas cristalline.

C. *Trinitrite hydraté d'anthracénise.*

Ce corps est rouge orange, résinoïde, très fusible et très soluble dans l'éther.

Par une chaleur ménagée, il se décompose en donnant des vapeurs acides, un sublimé cristallin et un grand résidu de charbon; chauffé brusquement dans un tube, il entre en ignition comme le composé précédent.

0,336 de matière ont donné :
0,630 d'acide carbonique ;
0,110 d'eau.

D'où l'on tire :

		Calculé.	Trouvé.
C^{60}........	2292,6	51,2	51,8
H^{24}........	150,0	3,4	3,6
O^{15}........	1500,0	33,5	»
Az^{6}........	531,0	11,9	»
	4473,6	100,0	

Je n'ai pas déterminé l'azote de ce composé, parce qu'il ne m'en restait pas assez pour le faire. Le calcul a été fait sur la formule suivante : $C^{60} H^{24} + 3 Az^2 O^5$, qui représente une combinaison de l'anthracène avec 3 équivalens d'acide nitrique, ou mieux encore, par analogie avec les autres composés de ce genre, un nitrite hydraté d'anthracénise

$$C^{60} H^{18} O^3 + 3Az^2 O^3 + 3H^2 O.$$

B. *Nitrite d'anthracénise.*

Ce composé est jaune, fusible à une température assez élevée; par le refroidissement, il se solidifie en une masse composée de longues aiguilles; vers son point de fusion, il laisse dégager une fumée, qui se dépose sur lui en formant des aiguilles, comme le fait un culot d'antimoine fondu au chalumeau. Je ne sais si dans ce cas il se sublime sans altération. Chauffé brusquement dans un tube, il entre en ignition.

Il est un peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillant; par refroidissement, il cristallise en petits prismes terminés par deux pointes aiguës.

L'acide sulfurique concentré le dissout, et l'eau le précipite.

Il est difficilement décomposé par une dissolution alcoolique et bouillante de potasse.

$0^{g},210$ de ce composé ont donné :

0,549 d'acide carbonique et 0,072 d'eau.

$0^{g},100$ ont donné 5^{cc} d'azote à $20°$ et à $0^{m},767$, ou $4^{cc},68$ à $0°$ et à $0^{m},760$, ce qui fait 5,9 pour cent. On a donc :

Carbone.........	72,3
Hydrogène.......	3,8
Oxigène.........	18,0
Azote...........	5,9
	100,0

Le calcul donne :

C^{60}.........	2293	72,6
H^{18}.........	112	3,5
O^{6}.........	600	18,3
Az^{2}........	177	5,6
	3182	100,0

ce qui représente un nitrite d'anthracénise

$$C^{60}\,H^{18}\,O^{4} + Az^{2}\,O^{3}.$$

Nitrite hydraté d'anthracénose.

J'ai réuni dans un ballon tous les produits intermédiaires provenant de la purification des trois composés précédens; j'y ai versé de l'acide nitrique, et j'ai porté le tout à l'ébullition pendant plusieurs heures, c'est-à-dire jusqu'à ce que la dissolution fût complète.

J'ai laissé refroidir la liqueur; au bout de vingt-quatre heures, elle était remplie d'aiguilles fixes, transparentes, presque incolores. J'ai jeté celles-ci dans un verre à pied, et, à l'aide d'une pipette, j'ai enlevé l'acide nitrique. En versant de l'eau dans ce dernier, il s'est formé un précipité que j'ai réuni aux aiguilles. Le tout a été lavé à plusieurs reprises avec de l'alcool, puis desséché.

Ce composé, que je nomme nitrite d'anthracénose, est légèrement coloré en jaune, insoluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et l'éther que les précédens. Il est fusible, et par le refroidissement il cristallise en aiguilles. Lorsqu'on le maintient en fusion, il laisse dégager, comme les autres nitrites, une matière floconneuse cristalline, et donne un résidu de charbon. Chauffé brus-

quement dans un tube, il se décompose en dégageant de la lumière.

0,190 de nitrite ont donné :

0,463 d'acide carbonique et 0,62 d'eau.

0,120 ont donné 6 centimètres cubes d'azote à 20° et à $0^m,764$; ce qui fait 5,6 à 0° et à $0^m,76$, ou 5,8 pour cent.

D'où l'on tire :

		Calculé.	Trouvé.
C^{60}	2293	67,8	67,4
H^{18}	112	3,3	3,6
O^{8}	800	23,7	23,2
Az^{2}	177	5,2	5,8
	3382	100,0	100,0

Cette combinaison peut se représenter par un nitrite d'anthracénose hydraté

$$C^{60}\,H^{16}\,O^{4} + A^{2}\,O^{5} + H^{2}\,O.$$

En comparant sa formule avec celle du nitrite d'anthracénise, on voit que celui-ci a perdu un équivalent d'hydrogène, qui a été remplacé par un équivalent d'oxigène. L'eau formée est restée dans la combinaison

$$(C^{60}\,H^{18}\,O^{6} + Az^{2}\,O^{3}) + O^{2} = C^{60}\,H^{16}\,O^{4} + Az^{2}\,O^{5} + H^{2}\,O.$$

Anthracénuse.

Sous le nom de paranaphtalèse, j'ai fait connaître un composé que l'on obtient en faisant bouillir l'anthracène avec l'acide nitrique, évaporant à siccité et en sublimant le résidu. J'avais regardé ce produit sublimé comme un

résultat immédiat de l'action de l'acide nitrique ; l'analyse que j'ai donnée il y a quelques années a été faite sur un produit qui provenait d'une décomposition subite du mélange des corps précédens, que je ne connaissais pas alors. La manière dont ce produit avait été obtenu pouvait laisser de l'incertitude sur l'exactitude de son analyse, qui m'avait donné 80 et 81 pour cent de carbone; j'ai donc cherché à l'obtenir plus pur, afin de pouvoir l'analyser.

Pour cela, j'ai entièrement converti l'anthracène en nitrite d'anthracénose, que j'ai bien lavé et desséché ; après l'avoir placé dans une capsule de deux à trois pouces de diamètre, j'ai recouvert celle-ci avec une autre capsule de même grandeur et renfermant un peu d'eau, puis j'ai chauffé lentement le vase inférieur : il s'est sublimé des aiguilles d'anthracénuse, que j'ai retirées de temps en temps. Ces aiguilles, d'abord blanches, se sont colorées en jaune vers la fin de l'opération ; pour les purifier, il faut les laver avec de l'éther, qui dissout une matière résinoïde jaune.

Soumis à l'analyse, ce corps a donné sur :

I. 0,200,
0,577 d'acide carbonique,
0,062 d'eau.

II. 0,200,
0,574 d'acide carbonique,
0,063 d'eau.

D'où l'on tire :

	I.	II.
Carbone......	79,77	79,35
Hydrogène....	3,44	3,49
Oxigène......	16,79	17,10
	100,00	100,00

Le calcul donne :

C^{60}.........	2293	79,61
H^{14}.........	87	3,03
O^{5}..........	500	17,36
	2880	100,00

Ce composé se laisse représenter par de l'anthracène, dont 5 équivalens d'hydrogène ont été remplacés par 5 équivalens d'oxigène.

D'après l'expérience, le nombre des atomes d'hydrogène serait plus près de 16 que de 14; mais il faut considérer que, d'une part, la quantité d'hydrogène est très faible, et que, de l'autre, j'ai opéré sur très peu de matière. Ces deux circonstances tendent toujours à augmenter le nombre relatif des atomes d'hydrogène.

Le nitrite d'anthracénèse et les deux nitrites d'anthracénise laissent dégager, lorsqu'on les chauffe lentement, une matière qui se sublime comme l'anthracénuse. Tous ces nitrites donnent-ils par leur décomposition le même composé? ou bien existe-t-il un anthracénose? J'ai opéré sur de trop petites quantités de matière pour pouvoir me prononcer.

Chloranthracénèse.

Le chlore attaque lentement l'anthracène avec dégage-

ment d'acide hydrochlorique; pour que l'action soit complète, il faut pulvériser ce carbure d'hydrogène, l'étaler en couche mince sur une capsule à fond plat, et placer celle-ci dans un flacon à large ouverture, dans lequel on fait arriver le courant de chlore sec.

On laisse le gaz en contact avec l'anthracène pendant quarante-huit heures; au bout de ce temps, on fait bouillir le nouveau produit, d'abord avec un peu d'éther, afin de dissoudre l'anthracène, s'il y en a eu de non attaqué, puis avec beaucoup d'éther. On laisse refroidir, et évaporer spontanément et très lentement la dissolution; peu à peu il se dépose des lamelles alongées, brillantes, légèrement jaunes de chloranthracénèse.

Ce composé est fusible, et par le refroidissement il se sublime, sans altération, en se déposant sur la partie déjà solidifiée.

0,1685 de matière ont donné :
0,4220 d'acide carbonique, et
0,0570 d'eau.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

	Calculé.	Trouvé.
C^{60}	69,4	69,25
H^{20}	3,7	3,80
Cl^{4}	26,9	26,95
	100,0	100,00

elle représente l'anthracène, dont 2 équivalens d'hydrogène ont été remplacés par 2 équivalens de chlore, ce qui est conforme à la théorie des substitutions de M. Dumas.

Nitrites du chrysène.

J'ai fait voir que le chrysène donnait avec l'acide nitrique un composé dont la formule est $C^{24} H^6 O + A^2 O^5$. Comme il m'en restait encore un peu, j'ai voulu voir si par un excès d'acide il pourrait donner d'autres composés.

En conséquence, je le fis bouillir avec trente ou quarante fois son poids d'acide, et pendant très long-temps; je parvins à le dissoudre. En versant de l'eau dans l'acide, il se précipita une matière floconneuse d'un jaune orange magnifique; après l'avoir lavée et desséchée, elle donna sur

0,300 :

0,625 d'acide carbonique,
0,063 d'eau.

0,110 d'azote ont donné 11^{cc} d'azote à $0^m,765$ et à 20°, ce qui donne $10^{cc},3$ à 0° et à $0^m,76$, ou 11,8 pour cent. D'où l'on tire :

	Calculé.	Trouvé.
C^{24}	58,22	57,6
H^5	2,00	2,3
Az^2	11,24	11,8
$O^{4\ 1/2}$	28,54	28,3
	100,00	100,0

En doublant la formule du chrysène, le nitrite de chrysénase deviendrait un binitrite de chrysénèse $C^{48} H^{12} O^2 + 2 A^2 O^5$, et la formule du dernier serait représentée par un binitrite de chrysénise $C^{48} H^{10} O^3 + 2 A^2 O^5$.

Mais, je dois l'avouer, une seule analyse ne suffit pas pour établir cette formule. D'ailleurs, ce nouveau composé ressemble beaucoup au nitrite de chrysénase; la couleur est un peu différente : il est jaune orange, tandis que le nitrite de chrysénase est rouge orange; mais cela peut tenir à la division du nouveau composé obtenu par précipitation.

En résumé, l'anthracène donne avec l'acide nitrique et le chlore une série de composés dans lesquels l'hydrogène enlevé est remplacé par des quantités très différentes d'oxigène et d'azote; l'anthracénuse lui-même n'est pas formé par la voie des substitutions ordinaires, car c'est un produit de la décomposition par le feu du nitrite d'anthracénose.

Voici leurs formules; le deuxième terme est inconnu.

Anthracène...........	$C^{60} H^{24}$
Nitrite d'anthracénase..	$C^{60} H^{22} O + A^2 O^3$
Binitrite d'anthracénèse.	$C^{60} H^{20} O^2 + 2A^2 O^5$
Trinitrite d'anthracénise	$C^{60} H^{18} O^3 + 3A^2 O^3 + 3H^2 O$
Nitrite d'anthracénise..	$C^{60} H^{16} O^3 + A^2 O^3$
Nitrite d'anthracénose..	$C^{60} H^{16} O^4 + A^2 O^3 + H^2 O$
Anthracénuse.........	$C^{60} H^{14} O^3$
Chloranthracénèse.....	$C^{60} H^{20} Cl^4$

Expériences sur la Betterave à Sucre ;

PAR M. HENRY BRACONNOT,
Correspondant de l'Institut.

Il serait utile sans doute de connaître un procédé exact et facile pour estimer la véritable richesse saccharine de la betterave ; mais, il faut l'avouer, ce sujet me paraît présenter des difficultés qui n'ont pas été beaucoup mieux surmontées jusqu'à présent par les chimistes que par les fabricans. Deux savans dont la sagacité est bien connue, MM. Pelouze et Péligot, pensent que l'alcool n'enlève aux racines que du sucre cristallisable ; et, cependant, par les procédés de fabrique les plus parfaits, il reste environ un quart de la masse *grenée* en mélasse cristallisable. M. de Dombasle étant persuadé que la presque totalité de cette dernière substance existe dans les betteraves, et repoussant l'idée que le liquide qu'on en extrait n'est qu'une solution de sucre cristallisable, m'a prié de vouloir bien entreprendre quelques recherches sur la betterave de Silésie, qu'il m'a adressée en m'engageant de vérifier la base d'un travail présenté à l'Académie par M. Péligot (1). Ce n'est, je l'avoue, qu'avec défiance de moi-même que je me suis rendu à l'invitation du savant agronome ; car, pour satisfaire ses

(1) Recherches sur l'Analyse et la Composition de la Betterave à sucre. Paris, 1839.

désirs, il ne s'agissait de rien moins que de faire une analyse exacte et détaillée de la betterave, que l'on ne possède pas encore, et à laquelle je ne me sentais pas la force de me livrer. Si j'ai osé aborder ce sujet, c'est dans l'espérance de pouvoir ajouter quelques faits nouveaux relatifs à cette précieuse racine, et en même temps pour y rechercher l'origine d'une substance gélatiniforme obtenue pendant la fabrication du sucre de betterave par macération, substance que j'ai comparée à la bassorine, et dont j'ai décrit les propriétés (1); mais, pour le dire en passant, j'étais loin d'en connaître la véritable constitution, et je l'ignorerais encore, malgré les secours de l'analyse, si la synthèse ne m'eût appris à la produire à volonté, comme on le verra dans un instant. Mais auparavant, pour répondre au désir de M. de Dombasle, je vais exposer brièvement la méthode analytique proposée par M. Péligot, et j'examinerai ensuite en particulier les produits qu'elle fournit. Cette méthode consiste à bien dessécher une quantité déterminée de racines découpées en tranches minces, et à la peser; on obtient ainsi la proportion d'eau et des matières solides qu'elle renferme. Ces dernières, réduites en poudre, sont traitées à plusieurs reprises par l'alcool bouillant à 0,83 de densité. La différence de poids du résidu insoluble, bien desséché, qui résulte de ce traitement et de celui de la betterave sèche, donne la quantité de sucre qu'elle contient; enfin, ce même résidu, sur lequel l'alcool bouillant n'a pas d'action, est épuisé par l'eau bouillante, qui

---

(1) Journal de Chimie médicale, avril 1839.

le partage en deux parties, l'une soluble dans ce liquide que M. Péligot compare à l'albumine, l'autre insoluble qu'il rapporte au ligueux. Cette analyse, appliquée à la betterave de Silésie, m'a donné pour résultat les matières suivantes, telles qu'elles ont été désignées par M. Péligot :

Matières solides sèches	15,8...	Sucre.....	10,6
		Albumine .	2,1
Eau................	84,2	Ligneux...	3,1
	100,0		15,8

Je vais examiner successivement les trois principaux produits qui résultent de cette analyse.

Sucre.

Il semblerait résulter de l'analyse précédente que 100 parties de betterave de Silésie contiennent 10,6 de sucre; mais cette quantité est évidemment trop élevée, car la masse cristalline que j'ai obtenue était brunâtre, et bien que les cristaux de sucre y fussent prononcés et abondans, ils étaient enveloppés d'une matière sucrée brune incristallisable, qui, abstraction faite des sels déliquescens contenus dans la betterave, a la propriété d'attirer l'humidité de l'air. Aussi, cette racine, découpée en tranches minces et desséchée, se ramollit promptement, et il ne faut pas perdre de temps si on veut parvenir à la réduire en poudre. L'alcool à 0,83 de densité, mis en ébullition avec cette poudre, m'a fourni un liquide d'un jaune brunâtre, qui s'est troublé en se refroidissant, et a laissé d'abord un liquide sirupeux ou une sorte de mé-

lasse, puis ensuite quelques petits cristaux de sucre. J'ai cru devoir me procurer une suffisante quantité de ce liquide sirupeux, moins soluble dans l'alcool que ne l'est le sucre cristallisable, afin de pouvoir l'examiner en particulier; desséché, il ressemble à une gomme et attire l'humidité de l'air; exposé au feu, il ne laisse après sa combustion que des traces d'un résidu alcalin; dissous dans l'eau, la liqueur est précipitée par l'eau de chaux et l'eau de baryte. L'acétate et le sous-acétate de plomb y forment aussi des précipités, et la liqueur surnageante est en grande partie décolorée. Le même liquide sirupeux, traité par l'alcool froid à 33° B, finit par s'y dissoudre entièrement; mais avec l'alcool à 39° tiède, il se partage en deux parties, l'une soluble dans ce liquide, et l'autre qui résiste à son action : la première, d'une couleur jaunâtre, était formée en partie de sucre susceptible de cristalliser, et d'une matière sucrée incristallisable, attirant l'humidité de l'air; quant à l'autre portion, sur laquelle l'alcool tiède ne semblait plus avoir d'action, elle était incristallisable, d'une couleur brune, et avait l'apparence d'une matière gommeuse; mais, bien qu'elle eût été traitée un grand nombre de fois par l'alcool concentré tiède, elle avait encore une saveur sucrée. Il semblait que cette matière brunâtre, ou, si l'on veut, ce mucososucré, était une combinaison de sucre incristallisable avec une matière muqueuse quelconque. Voyant que l'alcool ne pouvait parvenir à les désunir convenablement, j'ai eu recours à l'eau de baryte, qui, comme je l'ai dit, forme un précipité dans la solution aqueuse de ce mucososucré; le précipité, recueilli, lavé et traité par l'acide sulfurique affaibli, m'a fourni en

effet un mucilage brunâtre, peu sapide, insoluble dans l'alcool bouillant, et qui était entièrement précipité de sa dissolution dans l'eau par l'eau de chaux, l'eau de baryte et par les sels de plomb. Cette matière mucilagineuse, traitée par l'acide nitrique, n'a point fourni d'acide mucique.

Quant au liquide sucré séparé du précipité formé par l'eau de baryte, je n'ai pu parvenir à en séparer que quelques petits cristaux de sucre. Peut-on considérer ce mucososucré comme une espèce particulière de sucre? ou plutôt ne serait-il pas le résultat de l'union intime du sucre avec une matière mucilagineuse analogue, par exemple, à celle qui accompagne ordinairement l'acide malique, qui existe aussi dans le jus de betterave? Je serais assez disposé à adopter cette dernière supposition; car il est certain que la matière muqueuse que j'ai obtenue est insoluble par elle-même dans l'alcool bouillant, et qu'elle ne parvient à s'y dissoudre que par l'intermédiaire du sucre, en sorte que par le refroidissement la dissolution se trouble, en laissant déposer un mucososucré incristallisable, beaucoup moins soluble dans l'alcool froid que ne l'est le sucre ordinaire. Néanmoins, je n'oserais assurer que la betterave ne contient pas aussi du sucre incristallisable.

Cette différence de solubilité semble indiquer pourquoi des tranches minces de betterave, traitées par l'alcool à 85 centièmes, à une température de 30°, ont fourni à M. Pelouze une masse cristalline blanche, offrant tous les caractères d'un beau sucre (1). Il me serait difficile

(1) Annales de Chimie et de Physique, t. XLVII, p. 411.

d'estimer avec précision les quantités respectives de mucososucré et de sucre cristallisable que l'alcool bouillant extrait de la betterave ; toutefois, je le répète, il me paraît que la proportion du dernier a été exagérée par quelques chimistes, et, à cet égard, je partage l'opinion de M. de Dombasle.

Albumine.

La substance obtenue en traitant par l'eau bouillante la betterave desséchée, et préalablement épuisée par l'alcool bouillant, et que d'après M. Péligot je désigne sous le nom d'albumine, diffère si considérablement de cette dernière substance, qu'il est évident que ce chimiste ne l'a soumise à aucune épreuve pour justifier le nom qu'il lui a donné. Cependant, il est de fait que l'albumine, surtout après avoir été traitée par l'alcool bouillant, est insoluble dans l'eau bouillante, tandis que la substance que j'ai obtenue d'après le procédé de M. Péligot est soluble dans l'eau froide. Au reste, voici les propriétés que j'ai reconnues à cette substance, qui, pour le dire en passant, n'existe point dans le jus exprimé de la betterave :

Elle est jaunâtre, transparente, fragile, neutre, inaltérable à l'air, d'une saveur fade, et ressemble à de la gomme ; à la distillation, elle fournit, comme les matières peu azotées, un produit acide rougissant fortement le papier de tournesol, et laisse un charbon retenant un peu de potasse. Sa dissolution dans l'eau est épaisse, mucilagineuse, peu collante ; l'infusion de galle y produit un précipité blanc opaque, lequel, lavé avec un peu

d'eau, puis desséché, est transparent comme de la gomme; humecté, il redevient blanc et opaque, et peut se redissoudre entièrement dans une suffisante quantité d'eau froide ou dans un peu de ce liquide chaud; mais alors le précipité blanc opaque se reproduit par le refroidissement de la liqueur.

La substance mucilagineuse que j'examine est précipitée entièrement de sa dissolution dans l'eau par les sels de cuivre, de plomb et de mercure, et par le sulfate de fer sesquioxidé; les acides, les sels de chaux, de baryte et de strontiane n'y produisent aucun changement. Une des propriétés remarquables de la même dissolution mucilagineuse consiste dans la manière dont elle se comporte avec les moindres indices de chaux, de baryte ou de strontiane, pour donner naissance à des masses volumineuses de gelée. Une dissolution de 2 centigrammes de la substance dont il s'agit, dans 4 grammes, ou 200 fois son poids d'eau, a été mise dans un tube de verre fermé par un bout, et j'y ai ajouté dix gouttes d'eau de chaux. Ce mélange, examiné au bout de vingt-quatre heures, avait conservé toute sa transparence, et ne semblait avoir éprouvé aucun changement; cependant il avait perdu toute sa fluidité, et ne présentait plus qu'une seule masse de gelée hyaline, qui ne pouvait sortir du tube quand on renversait celui-ci.

Si, au lieu de faire prendre en gelée par le repos une dissolution de la matière mucilagineuse, mélangée d'un peu d'eau de chaux, on ajoute de cette dernière avec excès, il se forme aussitôt un précipité blanc floconneux, ressemblant à de l'empois, et tellement insoluble, qu'on peut ainsi rendre très sensible une partie de la matière

mucilagineuse dissoute dans plus de deux mille fois son poids d'eau ; enfin, si dans la dissolution concentrée de la même substance, on verse de la potasse, le mélange se prend en une gelée qui, redissoute dans l'eau, fournit avec l'acide hydrochlorique une masse volumineuse, transparente et incolore, d'acide pectique ; d'où il suit que la substance mucilagineuse soluble dans l'eau est semblable à celle que j'ai fait connaître dans les fruits, dans l'écorce de chêne et des autres arbres, et que j'ai désignée sous le nom de pectine (1). Les gelées opaques ou transparentes, résultant de l'union de cette dernière avec une plus ou moins grande quantité de chaux, non seulement sont insolubles dans l'eau bouillante, mais résistent à tous les agens que j'ai pu employer pour isoler sans altération les élémens qui les constituent ; elles m'ont, d'ailleurs, présenté les mêmes propriétés que la substance gélatiniforme produite pendant la fabrication du sucre de betterave par macération, laquelle n'est par conséquent que du pectinate de chaux. J'avais comparé cette matière à la bassorine : en effet, je serais tenté de supposer que celle-ci, de même que la cérasine, ne sont que le résultat de la combinaison intime de la pectine ou d'une substance soluble analogue, avec des traces légères de chaux.

J'ai dit que la matière mucilagineuse soluble dans l'eau est semblable à la pectine ; cependant il est de fait que cette dernière, à l'état de pureté, n'est point troublée par l'infusion de galle, tandis qu'on a vu celle de la bet-

(1) Annales de Chimie et de Physique, t. XLVII et L.

terave produire un précipité avec le même réactif. On pouvait donc supposer qu'elle retenait au moins une matière légèrement azotée. Afin d'isoler celle-ci, j'ai procédé ainsi qu'il suit : dans la dissolution de cette pectine, j'ai ajouté une suffisante quantité de potasse pour la coaguler, et après avoir fait redissoudre cette gelée dans l'eau, j'y ai ajouté un léger excès d'acide chlorhydrique, qui a formé un coagulum abondant et incolore d'acide pectique, que j'ai séparé par le filtre d'un liquide jaunâtre. Ce liquide, saturé avec un peu de potasse, a été réduit à un petit volume par l'évaporation; l'alcool, versé avec précaution dans cette liqueur, en a d'abord précipité une matière qui n'était point troublée par l'infusion de galle, et avait les propriétés de la gomme; mais en ajoutant à la même liqueur une plus grande quantité d'alcool, je suis parvenu à en séparer une matière qui, desséchée, était un peu brunâtre, cassante, demi-transparente, inaltérable à l'air, soluble dans l'eau. Cette matière, soumise à la distillation, a fourni un produit rappelant au bleu le papier rougi par le tournesol; elle était d'ailleurs précipitée par l'infusion de galle. Il me paraît donc suffisamment démontré que la substance désignée par M. Péligot sous le nom d'albumine dans ses analyses de la betterave, est presque entièrement formée de pectine, retenant un peu de gomme et une matière animalisée soluble dans l'eau. J'ai dit que la pectine n'existait point dans le suc exprimé de la betterave; elle ne pouvait donc provenir que du marc de cette racine. Afin de m'en assurer plus positivement, j'ai lavé à différentes reprises avec de l'eau pure ce marc bien exprimé jusqu'à ce qu'il ait perdu sa saveur sucrée; l'ayant mis

ensuite en ébullition avec de l'eau, il en est résulté une liqueur qui, exprimée dans un linge, a passé avec lenteur à travers un filtre de papier. Cette liqueur, rapprochée par l'évaporation jusqu'en consistance sirupeuse, a été mélangée à de l'alcool, qui s'est chargé d'un peu de sucre et de nitre, et a précipité la pectine, ayant toutes les propriétés de celle dont je viens de parler.

Le marc de la betterave ainsi épuisé par l'eau bouillante de la pectine qu'il renfermait, étant mis en ébullition avec de l'eau alcalisée par la potasse, n'a plus sensiblement fourni d'acide pectique; d'où il semblerait que ce dernier n'existe point dans la betterave, et cependant le marc de celle-ci, mis en digestion avec de l'eau alcalisée par l'ammoniaque, donne une liqueur qui est coagulée en gelée transparente par les acides minéraux.

Après avoir été traité par l'eau bouillante alcalisée par la potasse, le marc de la betterave est encore loin d'offrir la matière ligneuse dégagée de toute combinaison. Examinés au microscope, les utricules qui le composent en grande partie n'ont pas encore entièrement perdu leurs formes; mais si on l'abandonne pendant quelque temps à une douce température avec de l'eau, on obtient un liquide visqueux, épais, légèrement acide, qui contient de l'acétate de potasse et une quantité notable de gomme, tandis que les utricules, examinés derechef au microscope, paraissent comme fondus, et ne présentent plus que les filets très déliés qui formaient des ramifications ligneuses ou des nervures sur les parois de ces utricules. Quant aux trachées, elles ne semblaient avoir éprouvé aucune altération, ce qui fait voir que ces vaisseaux ont une très grande solidité.

Bien que le marc de la betterave eût été lavé avec beaucoup d'eau froide, il est à noter que ces eaux de lavage, éclaircies par le repos et soumises à l'épreuve de l'eau de chaux, n'ont point sensiblement indiqué la présence de la pectine, et cependant celle-ci est facilement soluble dans l'eau. Il semblerait donc que cette substance existe dans le marc de betterave à un état un peu différent de celui où on l'obtient par l'eau bouillante, peut-être à peu près comme les membranes animales, qui ne fournissent rien à l'eau froide, et se convertissent en gélatine par l'eau bouillante; à moins qu'on ne suppose que la pectine, destinée sans doute à tapisser les parois des utricules de la betterave, s'y trouve dans un état de faible union avec une autre matière muqueuse peu connue, et de l'oxalate et du phosphate de chaux, sels qui d'ordinaire se retrouvent là où il s'agit d'étayer l'organisme ou pour lui donner de la consistance.

Ligneux.

Le résidu que, dans ses analyses des diverses variétés de la betterave, M. Péligot désigne sous le nom de ligneux, est un corps complexe, noirâtre, difficile à écraser entre les doigts; il contient en effet le ligneux, mais aussi toute l'albumine contenue dans la betterave, et que l'on peut enlever, du moins en partie, à ce résidu en le mêlant en digestion avec de l'eau alcalisée avec la potasse ou avec l'ammoniaque; d'où il suit qu'un des avantages du procédé de dessiccation pour l'extraction du sucre par le lavage de la betterave, est de fournir une liqueur qui ne contient plus d'albumine, et qui par con-

séquent n'exige pour sa dessiccation qu'une très petite quantité de chaux, suffisante pour précipiter la pectine, une partie de la matière gommeuse et quelques autres substances qui peuvent mettre obstacle à la cristallisation du sucre. Dans le procédé de macération des tranches fraîches de betterave dans l'eau bouillante, proposé et suivi par M. de Dombasle, la liqueur sucrée qui en résulte m'a semblé retenir un peu plus de matière gommeuse que le jus exprimé; mais elle ne m'a presque point fourni d'albumine. Cependant, il est de fait que le jus de betterave, qui en renferme une grande quantité, ne montre aucune disposition à se coaguler à la chaleur. J'expliquerai bientôt la cause de cette anomalie.

D'après ce qui précède, on voit que les recherches de M. Péligot sur la betterave laissent beaucoup à désirer; mais, comme il le fait observer lui-même, ce savant chimiste, en les publiant, a eu principalement en vue de les rendre utiles aux fabricans.

Examen du jus de betterave.

Il paraît jusqu'à présent que l'on n'a pas eu des idées bien nettes sur la véritable constitution chimique du jus exprimé de cette précieuse racine; aussi n'a-t-on pu se rendre compte des différences assez notables qui existent dans l'albumine de la plupart des végétaux et celle que renferme le jus de betterave. En effet, lorsqu'on soumet ce dernier à l'ébullition, même en le concentrant par l'évaporation, il ne se coagule point comme les autres sucs albumineux végétaux, ce qui est dû principalement à ce que ces derniers renferment d'ordinaire des sels

calcaires, tandis que le suc de la betterave ne m'en a offert aucune trace; d'où il semblerait résulter que la principale propriété de se coaguler par la chaleur, attribuée à l'albumine, ne serait due qu'à la présence des sels calcaires. En effet, que l'on introduise dans le suc de betterave une petite quantité d'un sel calcaire, tel que, par exemple, du chlorure de calcium, de l'acétate de chaux, ou même du sulfate de chaux en poudre, et que l'on expose le mélange à la chaleur, toute l'albumine se précipitera instantanément à sa manière ordinaire, en larges flocons colorés, et il en résultera une liqueur aussi limpide et moins colorée que le jus déféqué par la chaux. Cette liqueur, évaporée convenablement et placée dans une étuve, se consolide en une masse considérable de sucre cristallisé, retenant fort peu de mélasse; en sorte qu'il y a lieu d'espérer que le sulfate de chaux en poudre pourra remplacer utilement la chaux vive pour la défécation du jus, et qu'on n'aura plus à redouter l'action décomposante de cette dernière sur le sucre. J'abandonne aux fabricans le soin de faire l'application de ce nouveau moyen; il me paraît devoir mériter de fixer sérieusement leur attention. Je dois dire aussi qu'ayant ajouté à du jus de betterave déféqué par le sulfate de chaux, un léger excès de potasse ou de chaux, pour saturer la petite quantité d'acide libre, je n'ai pas cru m'apercevoir que cette addition fût nécessaire pour déterminer une cristallisation plus abondante du sucre.

La trop petite quantité d'acide libre contenue dans le jus de betterave est encore une cause qui tend à empêcher la coagulation de l'albumine par la chaleur. Lorsqu'on verse un acide quelconque dans ce jus, par exemple

de l'acide acétique, il n'en paraît point troublé, et ce n'est qu'avec beaucoup de lenteur que l'albumine très divisée parvient à se précipiter; mais elle se sépare aussitôt en larges flocons d'un liquide limpide et en partie décoloré, dès que le mélange est exposé à la chaleur. Ce liquide limpide, rapproché par l'évaporation et exposé dans une étuve, fournit une masse de sucre cristallisé aussi abondante et moins colorée que celle qu'on pourrait obtenir par le secours de l'alcool bouillant. L'albumine de la betterave ainsi obtenue par l'acide acétique aidé de la chaleur, est d'une couleur grise; desséchée, elle est noire; à l'état humide, cette matière délayée avec de l'eau donne une liqueur homogène, demi-transparente, ne s'éclaircissant point sensiblement par le repos ni par la chaleur, et qui semble être une dissolution, quoiqu'en réalité l'albumine n'y soit qu'à l'état de suspension. L'eau de chaux, l'eau de baryte, l'acétate de plomb, l'acétate de cuivre et la plupart des autres dissolutions métalliques, séparent sur-le-champ toute l'albumine contenue dans cette liqueur; il en est de même des acides et des sels calcaires, surtout à l'aide de la chaleur. L'eau alcalisée par la potasse dissout l'albumine de la betterave. Cette dissolution est précipitée par les acides, sans en excepter les acides acétique et phosphorique; mais elle n'est point troublée par le carbonate d'ammoniaque. La même matière se dissout aussi dans l'ammoniaque, d'où elle est entièrement précipitée par l'eau de chaux, par les sels de chaux et par les autres réactifs qui précipitent la même substance en suspension dans l'eau.

L'albumine de la betterave, traitée par l'alcool bouillant, m'a fourni une graisse d'un blanc jaunâtre, qui,

reprise par une petite quantité du même liquide bouillant, s'y redissout, et laisse déposer en se refroidissant une matière granulée blanche, analogue à la cire; le liquide alcoolique surnageant fournit après son évaporation un acide gras, jaunâtre, incristallisable, facilement soluble dans l'alcool, dans l'eau alcalisée par la potasse et dans l'ammoniaque.

L'albumine de la betterave ainsi privée par l'alcool des matières grasses qu'elle retenait, m'a fourni après sa combustion une cendre jaunâtre, entièrement composée de carbonate de chaux et de phosphate de chaux ferrugineux; mais j'ignore l'état où se trouvent ces substances ou leurs élémens dans l'albumine de la betterave. J'ai dit que le jus de cette racine ne renfermait aucun sel de chaux : il est vrai que M. Payen y a indiqué du malate acide de chaux; mais il est bien évident que ce dernier ne peut y exister, car j'ai reconnu depuis long-temps que la plus grande partie de la potasse contenue dans ce jus était saturée par l'acide oxalique, ainsi qu'on peut s'en assurer en y versant du chlorure de calcium. Il se produit un précipité formé en grande partie d'oxalate de chaux et d'une petite quantité de phosphate de chaux ferrugineux. Ce précipité, chauffé avec une dissolution de carbonate de potasse, fournit une liqueur qui, saturée par l'acide nitrique et mêlée à du nitrate de plomb, produit un précipité qui ne demande qu'à être décomposé par le sulfide hydrique pour fournir une masse aiguillée d'acide oxalique. Il est donc suffisamment démontré que le suc de betterave ne contient aucun sel de chaux; mais il pouvait renfermer un autre sel terreux. En effet, en traitant avec de l'eau chaude le résidu de l'extrait prove-

nant de l'évaporation du jus de betterave, préalablement épuisé par l'alcool bouillant, j'eus occasion d'observer qu'il se séparait de la liqueur une poudre blanche insoluble. Cette poudre résiste à l'action du feu et se dissout sans effervescence dans les acides, d'où elle est précipitée sans altération par les alcalis. Je crus un instant que cette matière était semblable à celle qui a été désignée par M. Payen, dans son analyse de la betterave, sous le nom de *substance alcaline inorganique non suffisamment déterminée;* mais un examen plus approfondi de cette poudre blanche m'a fait voir qu'elle n'était rien autre chose que du sous-phosphate de magnésie. En effet, exposée au chalumeau, elle fond en un émail blanc; chauffée avec le nitrate de cobalt, elle prend une couleur rouge, et enfin la potasse lui enlève la plus grande partie de son acide phosphorique et laisse de la magnésie.

Au reste, en évaporant du jus de betterave privé de son albumine, et calcinant le résidu, on obtient, quoiqu'avec difficulté, une cendre jaunâtre, qui par le lavage fournit du carbonate de potasse retenant un peu d'acide phosphorique, du chlorure de potassium, du sulfate de potasse, et il ne reste pour résidu insoluble que du sous-phosphate de magnésie.

On peut d'ailleurs facilement rendre sensible la présence du phosphate de magnésie dans le jus de betterave préalablement déféqué par l'acide acétique; il suffit d'y verser un peu de carbonate d'ammoniaque pour qu'au bout de quelques heures le vase renfermant le mélange se trouve tapissé de petits cristaux sablonneux transparens de phosphate ammoniacomagnésien.

Quant à la très petite quantité de substance ligneuse

renfermée dans la betterave, elle contenait de l'oxalate de chaux, et m'a fourni après son incinération une quantité remarquable de phosphate de chaux, de carbonate de chaux, et seulement un peu de magnésie.

Il résulte des recherches que j'ai faites sur la betterave de Silésie, que cette racine contient :

1° Sucre cristallisable,
2° Sucre incristallisable ?
3° Albumine,
4° Pectine,
5° Matière mucilagineuse,
6° Ligneux,
7° Phosphate de magnésie,
8° Oxalate de potasse,
9° Malate de potasse,
10° Phosphate de chaux,
11° Oxalate de chaux,
12° Acide gras ayant la constitution du suif,
13° Matière analogue à la cire,
14° Chlorure de potassium,
15° Sulfate de potasse,
16° Nitrate de potasse,
17° Oxide de fer,
18° Matière animalisée soluble dans l'eau,
19° Matière odorante et âcre inconnue,
20° Sel ammoniacal indéterminé en petite quantité,
21° Acide pectique ?

Nancy, le 28 décembre 1839.

FIN DU TOME SOIXANTE-DOUZIÈME.

Jours.	9 heures du matin. Barom. à o°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à o°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à o°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à o°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	751,56	+ 2,2		751,38	+ 5,4		751,58	+ 5,6		752,88	+ 4,4		+ 6,0	+ 0,5	Nuageux.	S. E.
2	753,59	+ 2,9		753,45	+ 4,0		753,66	+ 4,1		754,86	+ 2,4		+ 3,8	+ 2,2	Couvert.	O.
3	757,05	+ 1,1		756,95	+ 1,2		756,49	+ 1,3		755,67	+ 1,4		+ 1,6	+ 0,3	Brouillard.	O.
4	750,23	+ 3,4		749,01	+ 4,6		748,41	+ 4,0		750,87	+ 4,2		+ 4,6	+ 0,6	Couvert.	N. E.
5	759,19	+ 5,3		759,79	+ 5,6		761,72	+ 5,8		764,22	+ 2,2		+ 5,9	+ 3,2	Nuageux.	N.
6	766,90	+ 0,9		766,45	+ 3,1		766,10	+ 5,0		766,04	+ 1,3		+ 5,0	— 1,6	Beau, brouillard.	N. N. O.
7	764,48	+ 0,2		763,28	+ 2,4		762,18	+ 3,3		761,48	+ 0,1		+ 5,7	— 2,6	Beau.	E.
8	757,93	— 1,0		757,24	— 0,8		756,08	— 0,8		755,32	— 0,8		+ 0,2	— 2,5	Couvert.	E.
9	752,79	— 0,8		751,89	— 0,2		750,50	+ 0,8		748,90	+ 0,6		+ 0,8	— 2,0	Légers nuages.	N. E. calme.
10	748,15	+ 1,2		748,07	+ 3,5		748,77	+ 3,6		750,22	+ 3,7		+ 3,8	0,0	Brouillard.	S. E. calme.
11	747,12	+ 5,7		745,05	+ 7,2		743,26	+ 7,5		745,07	+ 7,0		+ 8,9	+ 2,3	Couvert.	E. S. E.
12	743,00	+ 5,8		742,10	+ 7,3		741,29	+ 7,6		742,45	+ 5,4		+ 8,8	+ 4,8	Couvert.	S. E.
13	744,71	+ 5,5		744,23	+ 8,1		743,88	+ 8,0		744,06	+ 5,2		+ 8,8	+ 2,3	Eclaircies.	S. S. O.
14	744,85	+ 5,2		744,62	+ 7,6		744,65	+ 8,2		746,70	+ 7,4		+ 9,0	+ 2,2	Très nuageux.	S.
15	749,70	+ 5,0		749,26	+ 6,4		745,71	+ 7,2		740,57	+12,7		+13,7	+ 7,3	Brouillard.	S.
16	747,45	+ 7,0		749,76	+ 8,0		751,82	+ 8,2		756,42	+ 6,4		+ 8,5	+ 6,3	Quelques nuages.	N. N. O.
17	759,21	+ 5,4		758,62	+ 6,3		757,69	+ 6,0		754,75	+ 1,3		+ 6,5	+ 3,7	Nuageux.	E. N. E.
18	746,56	+ 1,6		745,71	+ 2,6		744,83	+ 2,6		744,34	+ 1,0		+ 3,0	0,0	Couvert.	E. S. E.
19	746,62	+ 8,6		746,97	+10,2		747,35	+10,0		747,03	+ 9,9		+10,9	+ 2,1	Couvert.	S. S. O.
20	744,81	+11,4		744,45	+11,8		744,66	+12,5		746,54	+11,3		+12,6	+ 9,0	Couvert.	S. S. O.
21	750,82	+10,1		751,42	+11,8		750,72	+11,0		748,35	+10,2		+12,0	+ 9,5	Nuageux.	O. S. O.
22	750,42	+12,1		750,30	+13,4		750,10	+12,7		749,11	+11,0		+13,3	+ 9,4	Couvert.	S. O.
23	751,80	+11,2		751,90	+12,0		750,41	+13,4		749,51	+13,7		+14,0	+10,2	Pluie.	S. S. O. fort.
24	746,69	+10,2		745,80	+13,6		745,44	+12,9		749,68	+ 9,3		+13,6	+ 8,6	Couvert.	S. S. O.
25	750,55	+ 8,9		749,40	+ 8,9		748,84	+ 7,6		750,70	+ 6,2		+ 9,4	+ 7,5	Pluie.	S. O.
26	753,12	+ 5,7		750,13	+ 6,7		746,22	+ 8,3		745,95	+12,3		+12,6	+ 4,1	Pluie.	S. E.
27	746,54	+14,1		746,45	+15,2		747,47	+14,9		748,90	+12,8		+12,1	+15,2	Pluie.	S. O.
28	751,67	+10,8		752,12	+12,8		751,62	+12,7		753,49	+11,5		+13,2	+10,3	Très nuageux.	O.
29	764,85	+ 1,4		765,79	+ 4,0		766,32	+ 4,9		767,88	+ 0,8		+ 5,0	— 0,8	Beau.	N. O.
30	768,57	— 1,0		768,10	+ 1,2		767,02	+ 0,9		765,11	+ 0,0		+ 2,2	— 2,3	Légers nuages.	N. E.
31	761,41	+ 2,3		759,81	+ 4,4		758,57	+ 7,3		757,50	+ 8,0		+ 8,5	— 0,5	Couvert.	E. S. E.
1	756,19	+ 1,5		755,75	+ 2,9		755,55	+ 3,3		756,02	+ 2,0		+ 3,5	— 0,5	Moyenne du 1er au 10.	Pluie en centimètres
2	747,40	+ 6,1		747,08	+ 7,5		746,51	+ 7,8		746,77	+ 6,8		+ 9,1	+ 4,0	Moyenne du 11 au 20.	Cour 5,524
3	754,19	+ 7,7		753,75	+ 9,5		752,98	+ 9,7		753,29	+ 8,7		+10,5	+ 6,6	Moyenne du 21 au 31.	Terrasse . . 4,234
	752,32	+ 5,2		752,25	+ 6,7		751,72	+ 7,0		752,07	+ 5,9		+ 7,8	+ 3,5	Moyennes du mois	+ 5,7

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES

DANS CE VOLUME.

FIN DE LA TABLE.


3 9015 06522 4951
A 57021 6
Digitized by Google

